

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Disoluciones sólidas de ácidos metálicos

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Carlos Otero Areán

DIRECTORES:

F. S. Stone
A. Mata Arjona

Madrid, 2015

11 546
OTE

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
DE
MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322350734

DISOLUCIONES SOLIDAS DE OXIDOS METALICOS

616513654

MEMORIA

que para aspirar al grado de

Doctor en Ciencias

Presenta

CARLOS OTERO AREAN

va B2

Madrid 1.978

Prof. E. Gutiérrez Rios
Director del Departamento de

Química Inorgánica

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro32981....

MEMORANDUM

El trabajo de investigación descrito en esta tesis -
fue llevado a cabo en la School of Chemistry de la -
Universidad de Bath (G.B), y en los Departamentos de
Química Inorgánica de las Facultades de Ciencias de -
las Universidades de Madrid (Complutense) y de Oviedo,
bajo la dirección de los Profesores F.S. Stone y --
A. Mata Arjona. Todo el trabajo que se presenta es --
original del autor, con excepción de aquellas colabora
ciones que se mencionan expresamente en el texto.

C. O. Arjón

GRATITUD

El autor desea expresar su reconocimiento a -- los Profesores F.S. Stone y A. Mata Arjona, bajo cuya dirección se realizó esta tesis, por su constante estímulo y guía; y al Profesor E. Gutiérrez Ríos por el apoyo --- prestado durante la estancia del autor en la Universidad de Bath.

Asimismo, queremos manifestar nuestro agradci-- miento a los Doctores J.N. Andrews y V.D. Scott por su - consejo durante diversas partes del trabajo, a los Doctores A.P. Hagan y M.A. Trevethan por su colaboración en - la obtención de los espectros UV-vis, y a la Doctora -- M.J. Torralvo por la obtención de una isoterma de ~~adsor~~ adsor- ción. D.J.L. Rodríguez Blanco colaboró eficazmente en el estudio del sistema CoAl_2O_4 - CoGa_2O_4 , y Mr. M.R. Lock y Mr. B. Chapman prestaron una ayuda técnica sin la cual - no hubiese sido posible la realización de este trabajo. _ Queremos también dejar presente nuestra gratitud a D^a Cristi na Lobato Blanco por el cuidado puesto en el mecanogra- fiado de esta tesis, y al C.S.I.C. por la concesión de -- una beca del Plan de Formación de Personal Investigador.

R E S U M E N

En esta memoria se exponen los resultados de las investigaciones llevadas a cabo sobre el comportamiento físico-químico y las características estructurales de los sistemas MnO-CaO , CoO-MgO , $\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-CoGa}_2\text{O}_4$, CuIn_2O_4 -- CdIn_2O_4 y $\text{CuGa}_2\text{O}_4\text{-CdGa}_2\text{O}_4$. La preparación de las muestras se ha llevado a cabo por reacción en el estado sólido (a temperatura elevada) entre los óxidos correspondientes, bien tomados directamente, o producidos "in situ" por descomposición térmica de precursores adecuados (carbonatos e hidróxidos). El propósito fundamental que ha guiado el presente estudio ha sido obtener información tanto sobre las solubilidades mutuas respectivas (en los distintos sistemas) como sobre la simetría de coordinación y propiedades electrónicas de los iones de transición implicados en cada sistema en particular. Las técnicas instrumentales utilizadas han sido, fundamentalmente: difracción de rayos X y de electrones, espectroscopía de reflectancia UV-vis, y resonancia de spin electrónico.

Los estudios realizados sobre el sistema MnO-CaO han demostrado la existencia de una serie continua de disoluciones sólidas en las muestras preparadas a 1273K. La espectroscopía de resonancia de spin electrónico puso de manifiesto que las interacciones paramagnéticas dipolares entre los iones Mn^{2+} comienzan a manifestarse cuando $[\text{Mn}] \approx 1 \%$, mientras que la interacción de intercambio aparece para $[\text{Mn}] > 3 \%$.

Las disoluciones sólidas CoO-MgO (0-10 mol % CoO) se prepararon con tres grados distintos de subdivisión, que se caracterizan por su tamaño medio de cristales: -- $\bar{D} > 2000 \text{ \AA}$, $500 \text{ \AA} < \bar{D} < 1500 \text{ \AA}$, y $\bar{D} < 500 \text{ \AA}$. Los estudios_ estructurales mediante difracción de rayos X y de electro- nes han demostrado que la solubilidad se mantiene, aún en_ el caso de que las partículas del óxido sean menores de -- 500 \AA . Sin embargo, la espectroscopía de reflectancia UV-vis ha demostrado que, en las capas superficiales de los sólidos más finamente divididos, parte de los iones Co^{2+} ocu-- pan posiciones de coordinación inferior a la octaédrica.

Los óxidos con estructura de espinela CoAl_2O_4 y CoGa_2O_4 presentan solubilidad mutua total a 1073 K. Los_ resultados del estudio, realizado mediante difracción de - rayos X, del parámetro del oxígeno, u, y de inversión, γ , - permiten establecer que, en el intervalo $0 < x < 1$ estudia_ do, u disminuye de modo continuo a medida que aumenta x_ en el óxido mixto $\text{CoGa}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$. Por su parte, γ comienza - disminuyendo ligeramente a medida que x aumenta desde $x=0$ _ hasta $x \approx 0.2$, para luego aumentar con x (de modo aproxima_ mente lineal) en el intervalo $0.25 \leq x \leq 1$.

El análisis por difracción de rayos X del sis_ tema $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{In}_2\text{O}_4$ puso de manifiesto que el ion Cu^{2+} pue- de sustituir parcialmente al ion Cd^{2+} en el compuesto CdIn_2O_4

Los límites de solubilidad se sitúan a 2.4, 2.9, y 5.2 mol % Cu a las temperaturas de 1173, 1223 y 1323 K respectivamente. Asimismo se ha constatado que el óxido mixto CdIn_2O_4 presenta una estructura tipo espinela, con $a_0 = 9.1653 \text{ \AA}$.

Las espinelas CuGa_2O_4 y CdGa_2O_4 presentan solubilidad mutua total a 1173 K. Cuando se produce la sustitución de Cd^{2+} por Cu^{2+} en la espinela CdGa_2O_4 el ion Cu^{2+} se dirige de preferencia hacia los huecos octaédricos. Sin embargo, a medida que aumenta su concentración en la red, va ocupando asimismo huecos tetraédricos, hasta que la relación $\text{Cu}_{\text{tet}}^{2+} / \text{Cu}_{\text{oct}}^{2+}$ alcanza, en el límite, el valor 0.21/0.79 que corresponde al óxido puro CuGa_2O_4 .

I N D I C E

1. INTRODUCCION

1.1	Disoluciones sólidas	1
1.2	Factores que gobiernan la formación de disoluciones sólidas -- sustitucionales	3
1.2.1	Consideraciones termodinámicas	4
1.2.2	Tamaño iónico	16
1.2.3	Estado de oxidación	21
1.2.4	Electronegatividad	24
1.2.5	Estructura cristalina	25
1.2.6	Temperatura	25
1.3	Relevancia del estudio de las - disoluciones sólidas	27
1.4	Disoluciones sólidas con estructura tipo cloruro sódico	30
1.4.1	Sistema MnO-CaO	31
1.4.2	Sistema CoO-MgO	32
1.5	Disoluciones sólidas con estructura tipo espinela	33
1.5.1	Sistema CoAl_2O_4 - CoGa_2O_4	36
1.5.2	Sistema CuIn_2O_4 - CdIn_2O_4	37
1.5.3	Sistema CuGa_2O_4 - CdGa_2O_4	37
1.6	Objetivos del presente trabajo	38
1.6.1	Sistema MnO-CaO	40
1.6.2	Sistema CoO-MgO	41

1.6.3	Sistema CoAl_2O_4 - CoGa_2O_4	42
1.6.4	Sistema CuIn_2O_4 - CdIn_2O_4	43
1.6.5	Sistema CuGa_2O_4 - CdGa_2O_4	44

2. TECNICAS INSTRUMENTALES

2.1	Determinación precisa de parámetros reticulares (Método de Debye-Scherrer)	45
2.1.1	Método de Debye-Scherrer	45
2.1.2	Relación entre los espaciados d y los parámetros reticulares.	47
2.1.3	Naturaleza de los errores	49
2.1.4	Errores subjetivos	49
2.1.5	Errores experimentales	51
2.1.6	Límites de precisión	59
2.2	Determinación precisa de parámetros reticulares mediante difracción de electrones (Materiales policristalinos)	60
2.2.1	Formación de la imagen de difracción en el microscopio electrónico	63
2.2.2	Procedimiento para obtener difracción de área seleccionada	65
2.2.3	Cálculo de los espaciados d	68
2.2.4	Calibrado de la constante de cámara	70
2.3	Análisis de ancho de banda en difracción de rayos X.	72

2.3.1	Factores que causan ensanchamiento de banda	73
2.3.2	Asignación del ensanchamiento de banda	80
2.3.3	Definición de ancho de banda	82
2.3.4	Determinación del ensanchamiento intrínseco	84
2.4	Resonancia de spin electrónico	88
2.4.1	Sistemas multielectrónicos	93
2.4.2	Propiedades magnéticas de los -- átomos en un campo cristalino	96
2.4.3	Estructura fina	99
2.4.4	Estructura hiperfina	101
2.4.5	El tensor g	105
2.4.6	El Hamiltoniano de spin	108
2.4.7	Fenómenos de relajación y ancho de banda	110

3. METODOS Y RESULTADOS

3.1	Sistema MnO-CaO	116
3.1.1	Nomenclatura	116
3.1.2	Preparación de los precursores	116
3.1.3	Preparación de las disoluciones - sólidas	119
3.1.4	Parámetros reticulares	123
3.1.5	Resonancia de spin electrónico	128
3.2	Sistema CoO-MgO	144

3.2.1	Nomenclatura	145
3.2.2	Preparación de los precursores	145
3.2.3	Preparación de las disoluciones sólidas	146
3.2.4	Análisis químico	151
3.2.5	Superficies específicas	153
3.2.6	Evolución de la superficie específica durante el tratamiento térmico	154
3.2.7	Tamaño de microcristales	156
3.2.8	Parámetros reticulares	168
3.2.9	Reflectancia difusa UV-vis	178
3.3	Sistema CoAl_2O_4 - CoGa_2O_4	191
3.3.1	Nomenclatura	192
3.3.2	Preparación de los precursores	193
3.3.3	Preparación de las disoluciones sólidas	193
3.3.4	Parámetros reticulares	194
3.3.5	Parámetro del oxígeno y parámetro de inversión	197
3.4	Sistema CuIn_2O_4 - CdIn_2O_4	207
3.4.1	Nomenclatura	207
3.4.2	Preparación del indato de cadmio	208
3.4.3	Análisis químico	217
3.4.4	Estructura cristalina y parámetro reticular del CdIn_2O_4	218
3.4.5	Expansión térmica del CdIn_2O_4	223
3.4.6	Preparación de las disoluciones sólidas	224

3.4.7	Análisis químico	227
3.4.8	Parámetros reticulares de las - muestras $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{In}_2\text{O}_4$	229
3.4.9	Espectroscopia UV-vis	232
3.5	Sistema CuGa_2O_4 - CdGa_2O_4	232
3.5.1	Nomenclatura	234
3.5.2	Parámetros reticulares	235
3.5.3	Espectroscopia UV-vis	236

4. DISCUSION

4.1	Sistema MnO-CaO	241
4.1.1	Solubilidad	241
4.1.2	Desviaciones respecto del compor- tamiento ideal	242
4.1.3	Resonancia de spin electrónico - de iones Mn^{2+} aislados	253
4.1.4	Resonancia de spin electrónico - en función de la concentración	257
4.2	Sistema CoO-MgO	262
4.2.1	Variaciones en la superficie es- pecífica	262
4.2.2	Tamaño de microcristales	268
4.2.3	Comparación entre las superficies específicas determinadas por el - método BET y por difracción de ra- yos X	271
4.2.4	Parámetros reticulares	276
4.2.5	Espectro de reflectancia del óxi- do de magnesio puro	280

4.2.6	Espectros de reflectancia de las disoluciones sólidas MCo_3	281
4.2.7	Estudio espectroscópico de la <u>ad</u> sorción de oxígeno	286
4.2.8	Comentarios finales	288
4.3	Sistema CoAl_2O_4 - CoGa_2O_4	290
4.3.1	Parámetro de red	290
4.3.2	Parámetro del oxígeno	290
4.3.3	Distribución de cationes	293
4.4.	Sistema CuIn_2O_4 - CdIn_2O_4	295
4.4.1	Estructura cristalina del CdIn_2O_4	295
4.4.2	Parámetro de red del CdIn_2O_4	297
4.4.3	Parámetros reticulares de las -- muestras $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{In}_2\text{O}_4$	299
4.4.4	Distribución de cationes	302
4.5	Sistema CuGa_2O_4 - CdGa_2O_4	304
4.5.1	Parámetros de red	304
4.5.2	Espectroscopía UV-vis	305
<u>5. CONCLUSIONES</u>		308
<u>6. BIBLIOGRAFIA</u>		314

1. INTRODUCCION

1.1. Disoluciones sólidas

Las disoluciones sólidas pueden definirse, - desde un punto de vista formal, como materiales cristalin^{os} de fase única cuya composición química no obedece la ley de Dalton. Es decir, en la fórmula química empírica de una disolución sólida los subíndices no son, en general, números enteros y pueden variar ampliamente.

La ocurrencia natural de disoluciones sólidas es frecuente entre los minerales (silicatos, óxidos, etc.). En cuanto a los materiales fabricados por el hombre, las aleaciones de fase única y un gran número de - semiconductores se encuentran entre los ejemplos más típicos de aplicación tecnológica de las disoluciones sólidas.

Considerando los distintos modos de formación de las disoluciones sólidas y sus características estructurales, éstas se pueden dividir en dos grandes grupos:

i) Disoluciones sólidas sustitucionales, que son aquéllas en las que átomos (iones) de un elemento - se encuentran reemplazando átomos (iones) de otro elemento distinto en la red cristalina del sólido. Pueden considerarse, por tanto, como cristales mixtos cuya composición varía gradualmente al pasar de un miembro ter-

minal de la serie al otro. Un buen ejemplo se encuentra en el conjunto de minerales del grupo del olivino cuya composición química responde a la fórmula general $\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$ donde x puede tomar cualquier valor entre 0 y 2, valores éstos que corresponden a los dos miembros terminales de la serie: forsterita (Mg_2SiO_4) y fayalita (Fe_2SiO_4) respectivamente.

Un gran número de compuestos no estequiométricos, entre los que, a modo de ejemplo, podemos citar la wustita (Fe_{1-x}O) y la pirrotita (Fe_{1-x}S), pueden considerarse también como disoluciones sólidas sustitucionales en las que iones con un determinado estado de oxidación son reemplazados por iones, del mismo elemento, pero con distinto estado de oxidación. Esta sustitución lleva aparejada la creación simultánea de vacantes de red de modo que se preserve el balance de cargas eléctricas. Así, las fórmulas químicas de la wustita y pirrotita, antes mencionadas, deben escribirse más propiamente como $\square_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ y $\square_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ respectivamente. Para estos compuestos no estequiométricos se reserva por algunos autores ⁽¹⁾ la denominación de disoluciones sólidas de omisión.

ii) Disoluciones sólidas intersticiales, son aquéllas en las que los átomos del soluto ocupan posiciones intersticiales en la red cristalina del disolven

3

te. Esta es una situación que se presenta con gran frecuencia en los casos en que el disolvente posee una estructura abierta con huecos intersticiales relativamente voluminosos que pueden acomodar los átomos de soluto con cierta facilidad. Un ejemplo diferente se puede encontrar en los cristales metálicos que con cierta frecuencia contienen concentraciones variables de átomos - poco voluminosos, como hidrógeno, boro, carbono, nitrógeno, etc, que gracias a su reducido volumen se pueden alojar en los intersticios tetraédricos u octaédricos - existentes en la red cristalina del metal huésped. Especial mención merecen las disoluciones sólidas intersticiales de carbono en hierro-y que constituyen la base de la tecnología de los aceros.

Es posible, y a veces sucede, que en un mismo sólido coexistan ambos tipos de disoluciones sólidas, sustitucionales e intersticiales. Así, por ejemplo, los aceros austeníticos al manganeso consisten en una disolución sustitucional de manganeso y otra intersticial - de carbono en hierro.

1.2. Factores que gobiernan la formación de disoluciones sólidas sustitucionales.

En lo que sigue, se examinan los principales

factores que gobiernan la formación de disoluciones sustitucionales.

1.2.1. Consideraciones termodinámicas.

Desde un punto de vista termodinámico las disoluciones sólidas son estables cuando presentan una -- energía libre menor que la resultante en las posibles -- alternativas de formación de dos cristales con distinta composición, o bien un compuesto nuevo. La energía libre viene dada por la relación:

$$G = U - TS + PV \quad (1.1)$$

donde U es la energía interna, T la temperatura absoluta, S la entropía, P la presión y V el volumen. Para sólidos a presión atmosférica el término PV es despreciable y la condición de estabilidad es la existencia de -- un mínimo en el valor de la energía libre de Helmholtz

$$F = U - TS \quad (1.2)$$

En primera aproximación, el término U viene determinado por la energía estructural (energía interna a la temperatura del cero absoluto). En consecuencia, si la hipóte-

tica formación de una disolución sólida produjese un -- gran aumento de energía estructural, dicha disolución -- sería inestable frente a la formación alternativa de -- dos fases cristalinas independientes. Por otra parte, -- los casos en que se produce una gran disminución de la -- energía estructural están casi invariablemente limita-- dos a la formación de nuevos compuestos. Cuando la va-- riación de energía estructural es pequeña el término en -- trópico de la ecuación (1.2) juega un papel decisivo. -- En tal caso, y puesto que la entropía siempre aumenta -- al aumentar el grado de mezclado (desorden), la disolu-- ción sólida será más estable que las dos posibles alter-- nativas antes mencionadas.

Un modelo estadístico sencillo permite eva-- luar las variaciones de energía interna y de entropía -- configuracional que tienen lugar en la formación de una disolución sólida sustitucional. Imagínese que dos sólidos iónicos isoestructurales AX y BX forman una disolución que contenga N_A iones A, N_B iones de B, y $N_A + N_B$ iones de X. Es claro que la primera esfera de coordinación de un ión A, o B, contendrá únicamente iones X, pero en la segunda esfera de coordinación podrá haber iones A, iones B, o iones A y B. Las probabilidades de -- ocupación de dos lugares, 1 y 2, en la segunda esfera -- de coordinación por iones A y B serán:

Probabilidad de que haya un ión A en 1 y otro ión A en 2:

$$\frac{N_A^2}{(N_A + N_B)^2}$$

Probabilidad de que haya un ión A en 1 y un ión B en 2:

$$\frac{N_A \cdot N_B}{(N_A + N_B)^2}$$

Probabilidad de que haya un ión B en 1 y un ión A en 2:

$$\frac{N_A \cdot N_B}{(N_A + N_B)^2}$$

Probabilidad de que haya un ión B en 1 y otro ión B en 2:

$$\frac{N_B^2}{(N_A + N_B)^2}$$

Puesto que los pares A-B y B-A son indistinguibles, las probabilidades de ocupación de un par de lugares por un par de iones son:

$$A - A: \frac{N_A^2}{(N_A + N_B)^2}$$

$$A - B: \frac{2N_A \cdot N_B}{(N_A + N_B)^2}$$

$$B - B: \frac{N_B^2}{(N_A + N_B)^2}$$

Si el índice de coordinación de un ión con respecto a su segunda esfera de coordinación es n , habrá un total de $\frac{1}{2} n (N_A + N_B)$ pares de lugares tales como 1 y 2, y el número total de pares de iones A y B adyacentes será:

$$A - A: \frac{nN_A^2}{2(N_A + N_B)}$$

$$A - B: \frac{nN_A N_B}{N_A + N_B}$$

$$B - B: \frac{nN_B^2}{2(N_A + N_B)}$$

Puesto que se considera que las sustancias AX

y BX forman una disolución sólida, los iones A y B habrán de ser químicamente análogos (en particular, deben ser am bos cationes o ambos aniones) y las fuerzas de interacción serán por tanto repulsivas. Sean W_{AA} , W_{BB} y W_{AB} los incrementos de energía potencial que experimenta el sistema cuando un par de iones A-A, B-B, o A-B, separados a una distancia infinita pasan a ocupar posiciones adyacentes en la disolución sólida. La contribución a la energía de la red cristalina debida a interacción entre iones A y B vecinos será:

$$\frac{nW_{AA}}{2} \cdot \frac{N_A^2}{N_A + N_B} + \frac{nW_{BB}}{2} \cdot \frac{N_B^2}{N_A + N_B} + nW_{AB} \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \quad (1.3)$$

mientras que la contribución análoga a la energía de red en cantidades equivalentes de compuestos AX y BX puros -- sería:

$$\frac{nW_{AA}}{2} N_A + \frac{nW_{BB}}{2} N_B \quad (1.4)$$

De (1.3) y (1.4) se deduce que el incremento de energía potencial que se produce cuando N_A moléculas de AX y N_B moléculas de BX forman disolución sólida es

;

$$\frac{nW_{AA}}{2} \cdot \left(\frac{N_A^2}{N_A + N_B} - N_A \right) + \frac{nW_{BB}}{2} \left(\frac{N_B^2}{N_A + N_B} - N_B \right) + nW_{AB} \cdot \frac{N_A N_B}{N_A + N_B}$$

o bien,

$$\frac{nN_A N_B}{N_A + N_B} \left(W_{AB} - \frac{W_{AA} + W_{BB}}{2} \right)$$

El incremento de energía por mol, es decir, la energía interna molar de exceso, vendrá entonces dada por:

$$\Delta U^M = \frac{N n N_A N_B}{(N_A + N_B)^2} \left(W_{AB} - \frac{W_{AA} + W_{BB}}{2} \right) \quad (1.5)$$

siendo N el número de Avogadro.

La ecuación (1.5) muestra que cuando la energía de interacción entre pares de iones distintos (AB) - es aproximadamente igual a la puesta en juego en la formación de pares de iones idénticos (AA o BB) la variación de energía interna en la formación de la disolución sólida es pequeña. En estas circunstancias el término entrópico de la ecuación (1.2) juega el papel principal.

La entropía de una disolución sólida puede evaluarse a partir de la expresión:⁽²⁾

$$S = k \ln \Omega$$

donde k es la constante de Boltzmann y Ω es el número de distribuciones posibles de los átomos o iones. En una disolución sólida $A_x B_{1-x}$ hay $N_A + N_B$ posiciones que -- pueden ser ocupadas por un número N_A de iones A y un número N_B de iones B. El número de distribuciones posibles de los iones A y B en las posiciones $N_A + N_B$ viene dado -- por:

$$\Omega = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$$

Por consiguiente:

$$S = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (1.6)$$

Puesto que N_A y N_B son, en general, números muy grandes, puede usarse la aproximación de Stirling ($\ln n! = n \ln n$) y escribir la ecuación (1.6) en la forma

$$\begin{aligned} S &= k \{ (N_A + N_B) \ln (N_A + N_B) - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B \} = \\ &= -k(N_A + N_B) \{ x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \} \end{aligned}$$

ecuación que referida a un mol de disolución toma la forma

$$S = -R \{ x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \} \quad (1.7)$$

donde R es la constante de Boltzmann por mol.

La entropía evaluada mediante la ecuación -- (1.7) no es la entropía molar total de la disolución sólida a una cierta temperatura T , sino solamente la entropía molar configuracional debida a la distribución al azar de iones diferentes en posiciones de red equivalentes. En la expresión de la entropía total habrá, además del término configuracional, otro término que vale ----

$\int_0^T C_p d \ln T$ (donde C_p es el calor específico a presión constante) y que da cuenta del grado de desorden vibracional de todos los iones en la estructura. La entropía molar total vendrá entonces dada por:

$$S = \int_0^T C_p d \ln T - R \{ x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \} \quad (1.8)$$

Puesto que en los compuestos AX y BX puros no existe ningún grado de distribución al azar de los iones (se consideran cristales perfectos), la entropía configuracional de estos dos miembros extremos de la disolución será cero. Si ahora se hace la aproximación de que

$$\begin{aligned} \int_0^T (C_p)_{Dis} d \ln T &= x \int_0^T (C_p)_{AX} d \ln T + \\ &+ (1-x) \int_0^T (C_p)_{BX} d \ln T \end{aligned}$$

se tiene para la entropía molar de exceso el valor

$$\Delta S^M = -R \left\{ x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \right\} \quad (1.9)$$

y puesto que $0 < x < 1$, $\Delta S > 0$.

La variación de la entropía de exceso con la composición, es decir, con el parámetro x en una disolución sólida $A_x B_{1-x}$, está representada en la figura 1.1. En dicha figura se puede observar que la función $S_{mez} = f(x)$ alcanza un máximo absoluto para $x = 0.5$ y vale cero para $x = 0$ y para $x = 1$. En estos puntos la curva posee tangente vertical. Una representación análoga de la energía estructural, U_o , frente al parámetro de composición, x , puede producir, en general, tres tipos de curva:

- i) Una línea recta que une los valores correspondientes a los puntos para $x = 0$ y $x = 1$. Este sería el caso hipotético de disoluciones ideales.
- ii) Una curva con valores máximos para $x = 0$ y $x = 1$ y un mínimo absoluto para alguna composición intermedia. Este es el caso en el que la energía de interacción (repulsiva) entre los iones A y B es menor (en valor absoluto) que las energías de interacción A-A o B-B.

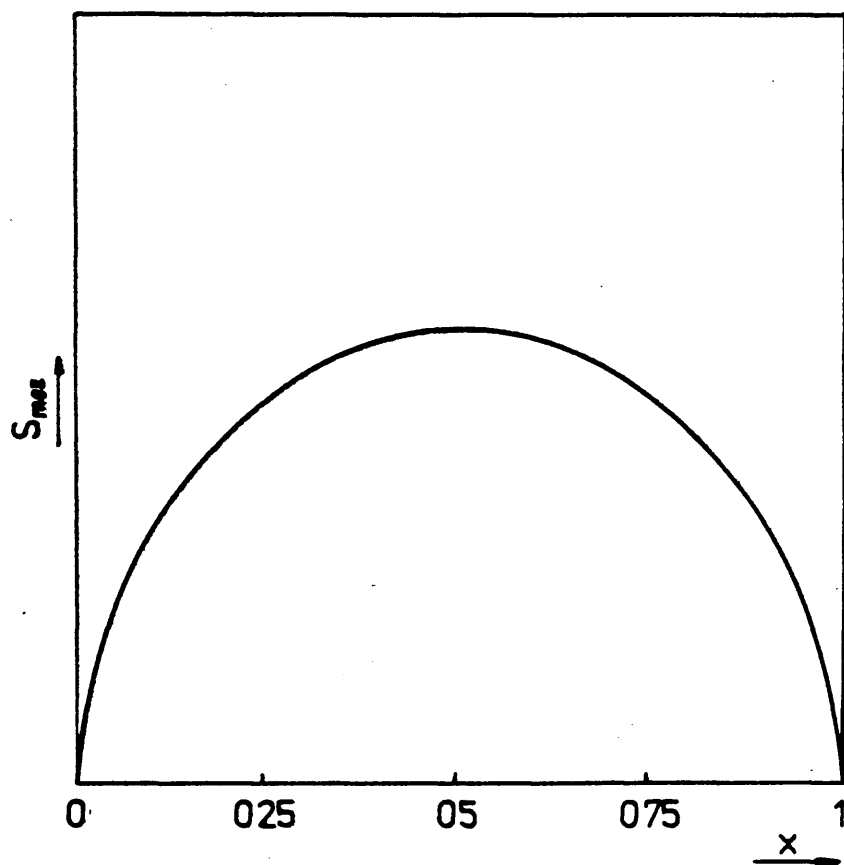


Fig 1.1 Variación de la entropía de exceso
con la composición para una disolución
sólida $A B_{1-x} X$

iii) Una curva con valores mínimos para $x = 0$ y $x = 1$ y un máximo absoluto para alguna composición intermedia. Este es el caso en el que la energía de interacción A-B es mayor (en valor absoluto) que la correspondiente A-A ó B-B.

Los casos ii) y iii) están representados en las figuras 1.2 y 1.3 respectivamente. Asimismo, se representa también en estas figuras la función $-TS_{mez}$ y la correspondiente variación resultante de energía libre $U_0 - TS_{mez}$. Las curvas energía libre-composición muestran claramente que en el caso representado en la figura 1.2 la disolución sólida es termodinámicamente estable en todo el rango de composición, desde $x = 0$ hasta $x = 1$. Sin embargo, en el caso representado en la figura 1.3, solamente las disoluciones sólidas terminales de composiciones $0 \leq x \leq a$ y $b \leq x \leq 1$ son estables, mientras que entre $x = a$ y $x = b$ la energía libre de la disolución es mayor que la correspondiente a una mezcla de dos disoluciones sólidas de composiciones $x = a$ y $x = b$ respectivamente, y por tanto el estado termodinámicamente estable corresponde a una mezcla de dos fases cristalinas.

En términos del modelo estadístico, una disolución ideal se define⁽³⁾ como aquélla en la que $W_{AB} = \frac{1}{2} (W_{AA} + W_{BB})$ y para la que el volumen molar de exceso, ΔV^M ,

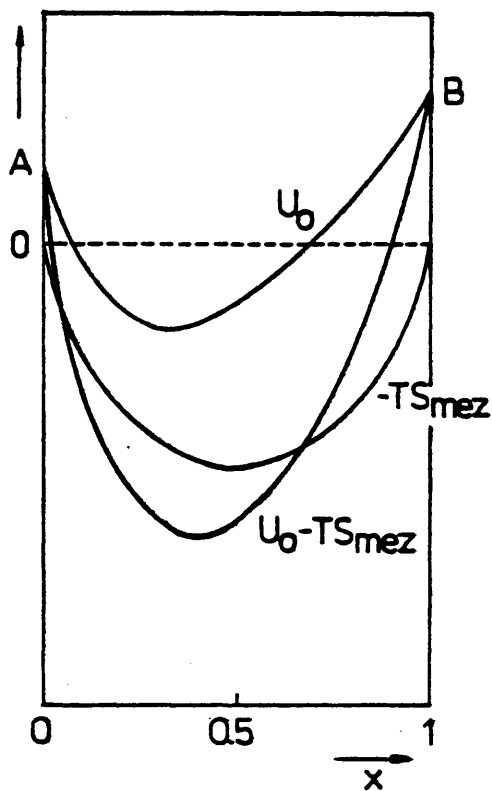


Fig 1.2

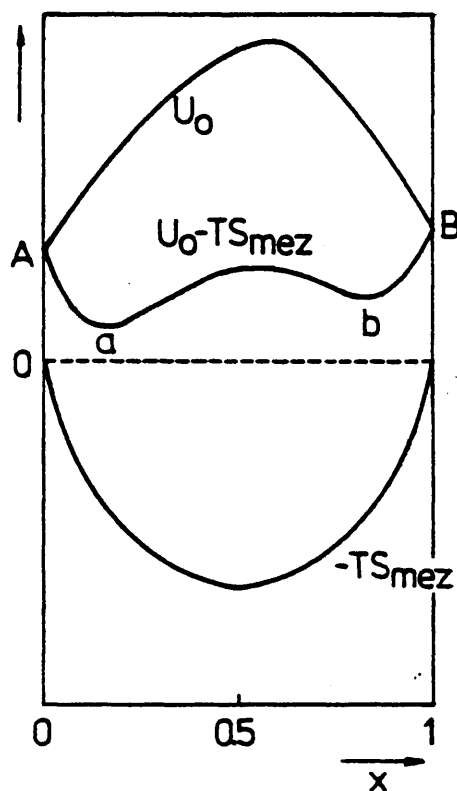


Fig 1.3

Representación de las funciones U_0 , $-TS_{mez}$, y $U_0 - TS_{mez}$ frente al parámetro de composición, x , para disoluciones sólidas $A B_{1-x} X_x$.

Fig 1.2 : Solubilidad total (comportamiento no ideal)

Fig 1.3 : Solubilidad parcial

vale cero. La restricción $W_{AB} = \frac{1}{2} (W_{AA} + W_{BB})$ implica que en una disolución ideal no existe discriminación energética entre pares de iones A-B, A-A y B-B. Aplicando la primera de estas condiciones a la ecuación (1.5) se obtiene $\Delta U^M = 0$, y puesto que $\Delta V^M = 0$, la combinación de las ecuaciones (1.1) y (1.9) conduce al valor de la energía libre de exceso

$$\Delta G^M = RT \left\{ x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \right\} \quad (1.10)$$

Para $0 < x < 1$ esta función es siempre negativa y pasa -- por un mínimo para $x = 0.5$. Este mínimo corresponde a la máxima estabilidad de una disolución sólida $A_x B_{1-x}$ ideal.

1.2.2. Tamaño iónico

En una disolución sólida binaria entre dos compuestos iónicos AX y BX los iones A y B ocupan posiciones de igual simetría en una red cristalina común; para -- que esto sea posible los tamaños de los iones no pueden -- ser muy diferentes. En general, cuanto mayor sea la diferencia entre los radios iónicos mayor será la tendencia -- a la formación de dos fases cristalinas de distinta composición; no obstante, no es posible dar una regla estricta que permita fijar la diferencia máxima entre los radios -- iónicos a partir de la cual la sustitución isomórfica no --

es posible. Hume-Rothery y colaboradores⁽⁴⁾ a partir de un extenso estudio sobre aleaciones metálicas, encontraron - que si la diferencia entre los radios atómicos de los metales que forman una aleación es mayor que el 15% (del menor) la solubilidad es limitada. Esta regla del 15% puede también aplicarse, en primera aproximación, a compuestos iónicos, pero debe tenerse en cuenta que factores tales - como la temperatura, la estructura cristalina, y los posibles efectos de covalencia pueden influir grandemente en los límites máximos tolerables de diferencia en radios iónicos.

Los valores más recientes de radios iónicos - han sido publicados por Shannon y Prewitt^(5,6). Tomados de estos autores se presentan en la tabla 1.1 los valores -- correspondientes para los iones que entran a formar parte de las disoluciones sólidas estudiadas en el presente trabajo. Las letras LS y HS se usan para distinguir entre los radios de iones con configuración de bajo spin y alto spin respectivamente.

Cuando la diferencia entre los tamaños iónicos es apreciable la sustitución isomórfica produce tensiones de red locales que aumentan la energía interna del cristal y tienen importantes efectos en las propiedades de las disoluciones sólidas. En particular, estas tensiones

Tabla 1.1

Ion	Número de coordinación	Radio iónico (\AA)
Al^{3+}	IV	0.39
	VI	0.530
Ca^{2+}	VI	1.00
Cd^{2+}	IV	0.84
	VI	0.95
Co^{2+}	IV	0.57 ^{HS}
	VI	0.65 ^{LS}
	VI	0.745 ^{HS}
Co^{3+}	VI	0.525 ^{LS}
	VI	0.61 ^{HS}
Cu^{+}	VI	0.96
Cu^{2+}	IV	0.62
	VI	0.73
Ga^{3+}	IV	0.47
	VI	0.620

(Continua)

Tabla 1.1 (Continuación)

In^{3+}	VI	0.800
Mg^{2+}	IV	0.49
	VI	0.720
Mn^{2+}	VI	0.67 ^{LS}
	VI	0.830 ^{HS}
Mn^{3+}	VI	0.58 ^{LS}
	VI	0.645 ^{HS}
Mn^{4+}	VI	0.540

LS: Spin apareado

HS: Spin desapareado

locales conducen a variaciones de los parámetros reticulares que, para el caso de disoluciones iónicas, han sido - estudiados por Végard y colaboradores^(7,8) Estos autores - concluyen que el parámetro reticular a_0 de una disolu-- ción sólida (de estructura cúbica) viene dado por

$$a_0 = x a_1 + (1-x) a_2 \quad (1.11)$$

donde a_1 y a_2 son los parámetros reticulares de los compo nentes puros y x es la fracción molar del primer compo nente.

Aunque la expresión (1.11), conocida como ley de Végard, ha sido muy usada por diferentes investigado-- res se debe resaltar que son los volúmenes molares, y no las constantes reticulares, los que, en primera aproxima-- ción, deben ser aditivos; esto es

$$v_0 = x v_1 + (1-x) v_2 \quad (1.12)$$

donde v_0 es el volumen molar de la disolución y v_1 y v_2 - son los volúmenes molares de los componentes puros. Para un sistema isométrico, la ecuación (1.12), expresada en - términos de los parámetros reticulares, se convierte en

$$a_0^3 = x a_1^3 + (1-x) a_2^3 \quad (1.13)$$

La comparación entre las ecuaciones (1.13) y (1.11) muestra que la relación lineal entre el parámetro reticular y la composición debe admitirse sólo como una primera aproximación. Este punto fué discutido por Zhdanov⁽⁹⁾ y Zen⁽¹⁰⁾ quienes sugieren que una aproximación parabólica es más realista. Friedel⁽¹¹⁾ y Oriani,⁽¹²⁾ por otra parte, sugieren que las compresibilidades de los iones deben también tomarse en consideración.

1.2.3. Estado de oxidación.

Es muy frecuente que cuando un ión sustituye a otro en un sólido cristalino ambos tengan el mismo estado de oxidación; no obstante, este requisito no es indispensable para la formación de disoluciones sólidas. En principio es posible la sustitución isomórfica entre iones con distinto estado de oxidación siempre cuando exista un mecanismo que permita mantener la neutralidad eléctrica de la estructura cristalina. Este mecanismo puede ser, bien una doble sustitución de iones de modo que se compensen las cargas, o bien la creación de vacantes en uno de los subretículos (catiónico o aniónico).

Un ejemplo de doble sustitución se encuentra en la serie de silicatos naturales $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_8$ donde al pasar de la albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) a la anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) el ión Ca^{2+} sustituye al ión Na^+ , manteniéndose

dose la neutralidad de cargas mediante la sustitución paralela de Si^{4+} por Al^{3+} . El sistema $(\text{Cr}^{\text{III}}, \text{Mg}^{\text{II}})\text{O}$ nos proporciona otro buen ejemplo. El ión Cr^{3+} posee un tamaño adecuado para sustituir isomórficamente al Mg^{2+} en MgO , pero su carga neta (+3) es mayor que la del ión huésped (+2) y por tanto la sustitución no se produce a menos que concorra un ión monovalente de tamaño adecuado (Li^+) que proporcione el necesario balance de cargas. De hecho, la reacción en estado sólido entre Cr_2O_3 y MgO en ausencia de litio conduce a la formación de la nueva fase MgCr_2O_4 , mientras que en presencia de litio pueden producirse disoluciones sólidas del tipo $\text{Cr}_{x/2}\text{Li}_{x/2}\text{Mg}_{1-x}\text{O}$.⁽¹³⁾ Especial interés reviste la posibilidad de llevar a efecto un control de valencia mediante la introducción de un ión altervalente en una red iónica.⁽¹⁴⁾ Un buen ejemplo de valencia variable, controlable mediante disolución sólida, es el caso del Mn^{n+} en MgO , en presencia de Li^+ . Un análisis teórico realizado por Kroger y Vink⁽¹⁵⁾ ilustra como la estabilidad del ión Mn^{3+} depende estrechamente de la relación de concentraciones $[\text{Li}] / [\text{Mn}]$; cuando esta relación es igual a la unidad el Mn^{3+} resulta estable dentro de un rango muy amplio de presiones parciales de oxígeno, en cambio, cuando $[\text{Li}] / [\text{Mn}] > 1$ se estabiliza el ión Mn^{4+} . El estudio experimental del sistema $(\text{Li}, \text{Mn}, \text{Mg})\text{O}$ realizado por Cimino y colaboradores⁽¹⁶⁾ corrobora estas ideas y muestra asimismo que

23

en ausencia de litio se forma la fase Mg_6MnO_8 . Un caso análogo se presenta en la estabilización de Ni^{3+} en disoluciones sólidas $\text{NiO} - \text{MgO}$ mediante la introducción de iones Li^+ . Por cada ión Li^+ que reemplaza a un ión Ni^{2+} aparece una carga positiva adicional en una posición catiónica vecina, esto es, un ion Ni^{3+} . (16,17)

El mecanismo de balance de cargas mediante la creación de vacantes de red puede ilustrarse por la formación de disoluciones sólidas en el sistema $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Estos dos compuestos forman una serie de disoluciones sólidas⁽¹⁸⁾ que corresponden a la sustitución de iones Mg^{2+} por iones Al^{3+} en la espinela (MgAl_2O_4). En orden a mantener el balance de cargas, cada dos iones Al^{3+} reemplazan tres iones Mg^{2+} dejando una posición vacante en el subretículo catiónico del MgAl_2O_4 . El miembro terminal de la serie es el $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ que tiene una estructura de espinela defectiva con 1/9 de las posiciones catiónicas vacantes⁽¹⁹⁾ correspondiendo a la fórmula $\text{Al}_{8/3}\square_{1/3}\text{O}_4$. Otro ejemplo que ilustra este mecanismo es el sistema $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$. El óxido de ytrio es soluble en dióxido de circonio hasta concentraciones del orden de 55 moles %.⁽²⁰⁻²²⁾ La incorporación de iones Y^{3+} sustituyendo iones Zr^{4+} en ZrO_2 lleva aparejada la creación de una vacante en el subretículo aniónico por cada dos iones Y^{3+} incorporados, consiguiéndose así el necesario balance de cargas. Los óxidos de las tierras raras⁽²³⁻²⁷⁾

y los de calcio y magnesio⁽²⁸⁻³⁰⁾ son asimismo solubles en ZrO_2 apareciendo un mecanismo análogo de balance de cargas.

1.2.4. Electronegatividad

Para que un átomo o ion pueda sustituir isomórficamente a otro en una red cristalina es necesario que las electronegatividades de ambos no sean muy distintas, pues de lo contrario se favorecería la formación de un nuevo compuesto. Por consiguiente, en un cristal iónico las especies catiónicas o aniónicas solo pueden ser reemplazadas por nuevos cationes o aniones respectivamente.

Cuando las diferencias de electronegatividad entre las especies constituyentes del cristal huésped son pequeñas pueden, no obstante, presentarse situaciones complejas. Así, por ejemplo, el silicio puede sustituir tanto al galio como al arsénico en el GaAs ,⁽³¹⁻³³⁾ en cambio sólo puede sustituir al antimonio en el GaSb ⁽³⁴⁾ y en el InSb ⁽³⁵⁻³⁶⁾ y sólo al indio en el InAs ⁽³⁷⁾. En general, cuando los átomos constituyentes de un cristal binario tienen electronegatividades parecidas y se trata de hacer una sustitución por otro átomo de electronegatividad intermedia, resulta difícil predecir cuál será el átomo sustituido. Factores tales como tamaño iónico, naturaleza del enlace químico, configuración electrónica, etc., suelen afectar la naturaleza de la sustitución.

1.2.5: Estructura cristalina

Los miembros constituyentes de una serie de disoluciones sólidas han de ser necesariamente isoestructurales. Por consiguiente, en una serie continua de disoluciones sólidas los miembros terminales han de poseer la misma estructura cristalina.

No obstante, existen muchos ejemplos de solubilidad parcial entre compuestos con distinta estructura. Así, el óxido cúprico, que tiene una estructura cristalina monoclinica, es parcialmente soluble en los óxidos con estructura tipo cloruro sódico MgO , NiO y CoO .⁽³⁸⁻⁴¹⁾ La solubilidad alcanza hasta una concentración aproximada de 25 moles % de CuO , formándose disoluciones sólidas con estructura tipo $NaCl$.

1.2.6. Temperatura

La ecuación (1.1) muestra que, debido a la -- contribución del término entrópico, un aumento de la temperatura lleva a una disminución de la energía libre y -- por consiguiente a una mayor estabilidad. La formación de disoluciones sólidas estará entonces favorecida a temperaturas elevadas, donde el término entrópico juega un papel preponderante, y donde además la mayor amplitud de las vibraciones de red permite al cristal huésped tolerar mejor

las tensiones locales generadas en la ocupación de nudos_ de red equivalentes por iones de tamaño diferente.

El incremento de la sustitución isomórfica a medida que aumenta la temperatura es observable en muchos minerales, utilizándose este hecho para determinar temperaturas de deposición. Así, una vez determinado el grado_ de sustitución isomórfica en función de la temperatura pa_ ra un mineral determinado, la composición del mineral natural puede dar una indicación sobre su temperatura de -- formación.

Al enfriar bruscamente disoluciones sólidas - sustitucionales formadas a temperatura elevada pueden, en general, aparecer tres procesos diferentes:

- i) Conservación de la estructura desordenada_ (congelación del equilibrio).
- ii) Ordenación de los diferentes iones en distintos grupos de posiciones equivalentes - (formación de disoluciones sólidas ordenadas o superestructuras).
- iii) Separación de dos o más fases cristalinas_ de distinta composición (exsolución).

La aparición de uno u otro de estos procesos_ depende en cada caso de la velocidad de enfriamiento y de las características que determinan la estabilidad termodi_

námica de cada sistema en particular. El producto resultante, sin embargo, no será necesariamente un estado de equilibrio a la temperatura final. Los estados de equilibrio a temperatura elevada pueden con frecuencia congelarse en estados metaestables mediante un enfriamiento brusco.

1.3. Relevancia del estudio de las disoluciones sólidas.

No es posible hacer aquí un análisis exhaustivo de la importancia inherente al estudio experimental de las disoluciones sólidas. Baste recordar que, de una forma general, dicho estudio incide sobre campos tan amplios como la metalurgia (aleaciones de fase única), la industria electrónica (semiconductores, memorias magnéticas, etc.), la electroquímica (electrolitos de estado sólido), etc. Sin embargo, limitándose al caso particular de disoluciones de iones de metales de transición en matrices diamagnéticas, se ilustran a continuación, a modo de ejemplo, algunas de las ventajas derivadas del estudio de estos sólidos.

Las propiedades de los cationes de metales de transición en sólidos cristalinos dependen fundamentalmente de la configuración electrónica del ion, la simetría del entorno, la naturaleza de los aniones coordinantes y las posibles interacciones electrónicas y magnéticas entre los cationes. El estudio de tales propiedades puede,

por consiguiente, =progresar considerablemente si se dispone de los sistemas adecuados que permitan variar estos factores.

Así, por ejemplo, en el estudio de las propiedades magnéticas resulta de gran interés el disponer de sistemas magnéticamente diluidos. La dispersión (a escala atómica) de iones paramagnéticos en matrices diamagnéticas permite examinar las propiedades magnéticas de iones individuales sin que éstas aparezcan afectadas por interacciones de tipo cooperativo que dificultan su estudio. Más aún, mediante un aumento paulatino de la concentración del ión paramagnético es posible observar la evolución gradual de las interacciones magnéticas cooperativas. lo que permite, de una parte, una mejor comprensión de estas interacciones y, de otra parte, un mejor conocimiento de la estructura íntima de los sólidos en estudio. Así, por ejemplo, es posible, mediante este tipo de estudios, deducir información sobre la existencia de enlaces metal-metal en compuestos cristalinos no saturados. (42,43)

Otro aspecto de la química del estado sólido -- de los elementos de transición, que puede abordarse mediante el estudio de disoluciones sólidas, es la influencia de la simetría del entorno cristalino sobre las propiedades del catión. En un compuesto puro esta simetría viene fijada a priori. Así, por ejemplo, el ión Ni^{2+} ocupa lugares de coordinación octaédrica en el óxido puro NiO (estructura tipo NaCl); ahora bien, si se elige una matriz --

'diluyente tal como el ZnO en la que el catión ocupa posiciones tetraédricas, y se obtiene una disolución sustitucional ZnO - NiO, se está en condiciones de estudiar las propiedades del ion Ni^{2+} en una matriz oxídica en la que la coordinación (tetraédrica) de este ion es atípica. Este tipo de estudios permite alcanzar un mejor conocimiento sobre las propiedades de los iones de transición y, consecuentemente, sobre su comportamiento en procesos tales como la catálisis heterogénea donde la simetría de coordinación parece tener una destacada influencia sobre la actividad (y posiblemente selectividad) catalítica.⁽⁴⁴⁾

Finalmente, y por citar sólo otro ejemplo, una selección adecuada de la matriz diluyente (y de las condiciones de preparación) permite, en muchos casos, la estabilización de estados de oxidación del metal de transición que son inestables en compuestos puros, proporcionando así la oportunidad de estudiar el comportamiento de especies químicas con estados de oxidación poco frecuentes. Un ejemplo típico lo ofrece la estabilización del estado de oxidación $2+$ de los lantánidos mediante su incorporación, en posiciones de simetría cúbica, en la red de CaF_2 .⁽⁴⁵⁻⁴⁷⁾

1.4. Disoluciones sólidas con estructura tipo cloruro sódico

El cloruro sódico tiene una estructura cúbica (grupo espacial $Fm3m$) con una red cristalina que puede considerarse formada por dos subretículos interpenetrados, cada uno de ellos con estructura cúbica centrada en las caras. El empaquetamiento de aniones es cúbico compacto. Los huecos octaédricos generados por este empaquetamiento (tantos huecos como aniones) están todos ocupados por cationes, mientras que los huecos tetraédricos (en número doble al de octaédricos) están todos vacantes.

Los compuestos con estructura tipo cloruro sódico son muy adecuados para el estudio de disoluciones sólidas, debido por una parte, a la gran estabilidad de esta estructura y, por otra, a su elevada simetría cristalina que facilita tanto el estudio experimental como la elaboración de modelos teóricos que sirvan luego de base para la interpretación de casos más complejos. Una razón adicional se encuentra en el gran desarrollo que está tomando el estudio de las propiedades de iones de transición dispersos en matrices diamagnéticas. En un gran número de estos estudios se utilizan monóxidos de metales de la primera serie de transición, que en su mayoría presentan estructura tipo $NaCl$, ya sea en estado puro o dispersos en óxido de magnesio (también con estructura tipo $NaCl$) que constituye una excelente matriz

para la dilución magnética de iones 3d. Cabe destacar, - por lo que se refiere a disoluciones sustitucionales, que las matrices de óxidos con estructura tipo NaCl solo permiten el estudio de la coordinación octaédrica. Esta limitación puede, no obstante, eludirse mediante el estu--dio paralelo de disoluciones sólidas en ZnO, que posee - coordinación tetraédrica.

1.4.1. Sistema MnO - CaO

Ambos óxidos tienen estructura tipo cloruro - sódico, siendo los valores de los parámetros reticulares $a_o = 4,445 \text{ \AA}$ y $a_o = 4,8105 \text{ \AA}$ para el MnO y el ~~CaO~~ res-pectivamente.^(48,49) De los valores que se muestran en la tabla 1.1 se deduce que la diferencia de radios iónicos entre el Mn^{2+} y el Ca^{2+} es de 20.5%, es decir, una diferen-cia muy superior a la máxima permitida por las reglas de Hume-Rothery para la formación de una serie continua de disoluciones sólidas (Sección 1.2.2).

La solubilidad mutua entre los óxidos de calcio y manganeso (II) ha sido estudiada por varios auto--res⁽⁵⁰⁻⁵⁴⁾ con resultados no muy concordantes. Así, Natta y Passerini,⁽⁵⁰⁾ que realizaron su estudio a una temperatura de 873 K, encontraron una solubilidad parcial con - una región de inmiscibilidad que comprende desde 25 has-

ta 65 moles % de MnO . Sin embargo, Jay y Andrews,^(51,52) Glasser⁽⁵³⁾ y Schenk y colaboradores⁽⁵⁴⁾ encontraron solubilidad total, trabajando a temperaturas comprendidas entre 1423 y 1573 K. La explicación a la discrepancia aparente entre los resultados obtenidos por Natta y Passerini y los obtenidos por los otros investigadores cabe buscarla, en principio, en la menor temperatura de preparación empleada por los primeros. La gran diferencia de radios iónicos entre el Mn^{2+} y el Ca^{2+} hace presumir que las disoluciones sólidas no se formarían con facilidad, por consiguiente no resulta sorprendente que la solubilidad total sólo se produzca a temperaturas relativamente elevadas. Este supuesto, sin embargo, está en contradicción con los resultados de Natta y Passerini⁽⁵⁰⁾ quienes, en un intento de disminuir la región de inmiscibilidad, llegaron a temperaturas de hasta 1173 K en la preparación de algunas de sus muestras sin encontrar incremento alguno de solubilidad respecto a la existente en los especímenes obtenidos a 873 K.

1.4.2. Sistema $\text{CoO} - \text{MgO}$

Los óxidos de cobalto (II) y magnesio tienen ambos estructura cristalina tipo cloruro sódico con parámetros reticulares de $a_0 = 4.260 \text{ \AA}$ y $a_0 = 4.211 \text{ \AA}$ respectivamente.^(55,56) La diferencia entre los radios ióni

cos del Co^{2+} y el Mg^{2+} es de 2,08% lo que, unido al hecho de que ambos compuestos son isoestructurales, hace presumir que en el sistema CoO-MgO se formará una serie continua de disoluciones sólidas con cierta facilidad. Esta predicción se ve confirmada por los resultados experimentales obtenidos por Robin⁽⁵⁷⁾ (entre otros) que demuestran una miscibilidad total entre CoO y MgO . Asimismo, la región del sistema correspondiente a concentraciones pequeñas de Co^{2+} ha sido investigada en detalle por Ciminó y colaboradores⁽⁵⁸⁾ quienes encontraron una variación lineal del parámetro reticular, a_0 , con la concentración de cobalto.

1.5. Disoluciones sólidas con estructura tipo espinela

La estructura de espinela posee un empaquetamiento cúbico compacto de aniones en donde los cationes ocupan, ordenadamente, $1/8$ de los huecos tetraédricos y $1/2$ de los octaédricos. La ocupación de estos huecos se hace de tal manera que la estructura resultante queda formada por un entrelazado de subretículos cúbicos centrados en las caras, con una simetría global correspondiente al grupo espacial $Fd3m$. Los compuestos que adoptan la estructura de espinela responden a la fórmula general $\text{X Y}_2\text{Z}_4$ donde X e Y son cationes y Z es un anión. En el caso muy frecuente de que el anión sea divalente (típicamente O^{2-}), la exigencia del balance de cargas hace que

las únicas combinaciones posibles de cationes sean: --
 $(X^{2+} + 2Y^{3+})$, $(X^{4+} + 2Y^{2+})$ y $(X^{6+} + 2Y^{1+})$. Estas combina-
 ciones dan lugar a las espinelas 2-3, 4-2 y 6-1 respecti-
 vamente.

Una característica fundamental de la estructu-
 ra de espinela es que los huecos tetraédricos y octaédri-
 cos pueden estar ocupados (en principio) tanto por catio-
 nes X como por cationes Y. En el caso particular de que_
 todos los cationes X ocupen huecos tetraédricos y todos_
 los Y huecos octaédricos se dice que la espinela tiene es-
 tructura normal. Por otra parte, si todos los cationes X
 ocupan huecos octaédricos, y se reparten los iones Y por
 igual entre los huecos tetraédricos y octaédricos, resul-
 ta una espinela con estructura inversa. De un modo gené-
 rico, la distribución de cationes en una espinela 2-3 se
 puede representar por $X_{1-\gamma} Y_{\gamma} [X_{\gamma} Y_{2-\gamma}] Z_4$, donde se es-
 criben entre paréntesis los cationes situados en huecos_
 octaédricos. El parámetro γ representa la fracción de_
 cationes divalentes situados en huecos octaédricos y re-
 cibe el nombre de parámetro de inversión. Este parámetro
 puede, en general, tomar cualquier valor dentro del inter-
 valo $0 \leq \gamma \leq 1$, correspondiendo el valor $\gamma = 0$ a espine-
 las con estructura normal y el valor $\gamma = 1$ a espinelas con
 estructura inversa (*).

*) Algunos autores definen el parámetro de inversión (que
 suelen representar por λ) como la fracción de cationes -
 trivalentes en posiciones tetraédricas. En tal caso $\lambda=0$
 cuando la espinela es normal y $\lambda=1/2$ cuando la espinela
 es inversa.

La facilidad con que un determinado ion, X, - ocupa posiciones tetraédricas con preferencia a las octaédricas (o viceversa) depende, entre otros factores, (*) -- de la preferencia que el ion Y tenga por la coordinación octaédrica frente a la tetraédrica (o viceversa). Es decir, puesto que entre los cationes X e Y tienen que repartirse los huecos tetraédricos y octaédricos, un ion Y que tenga una fuerte preferencia octaédrica dirigirá al ion X a huecos tetraédricos y viceversa. Haciendo uso de este hecho se pueden sintetizar espinelas (simples o mixtas) en las que un determinado catión se encuentre, preferente o totalmente, en una coordinación tetraédrica u octaédrica fijada de antemano. Más aún, mediante una adecuada selección de los sistemas a emplear se puede conseguir que la relación $X_{\text{tetraédrico}} / X_{\text{octaédrico}}$ varíe de un modo continuo a lo largo de una serie de disoluciones sólidas. Una serie con estas características resulta de gran interés en el estudio de las propiedades de iones metálicos en función de su coordinación cristalina.

Entre las ventajas adicionales del estudio de disoluciones sólidas con estructura de espinela se encuentran de una parte la gran estabilidad que posee esta estructura y, de otra, el hecho conocido de que la solu-

(*) Los principales factores que condicionan la distribución de cationes en una espinela simple son: i) tamaño de los iones, ii) potencial de Madelung, iii) energía de estabilización del campo cristalino, iv) covalencia, v) polarización, vi) temperatura. Una discusión sobre la influencia relativa de estos factores puede encontrarse en las referencias 59 y 60.

bilidad mutua entre compuestos tipo espinela es en general elevada.

1.5.1. Sistema CoAl_2O_4 - CoGa_2O_4

El compuesto CoAl_2O_4 presenta estructura de espinela, con un parámetro reticular $a_0 = 8.106 \text{ \AA}$.⁽⁶¹⁻⁶³⁾

En cuanto al parámetro de inversión, γ , los valores que aparecen en la literatura son ligeramente discrepantes, así, mientras que Hahn y colaboradores⁽⁶²⁾ encuentran $\gamma=0$ (espinela normal), Schiavello et al.⁽⁶³⁾ reportan el valor $\gamma = 0.18$ para especímenes calcinados a 1073K y el valor $\gamma = 0.23$ para aquéllos calcinados a 1473K.

Para la espinela CoGa_2O_4 , Lensen⁽⁶⁴⁾ encuentra los valores $a_0 = 8.307 \text{ \AA}$ y $\gamma = 0.9$ para el parámetro de red, y de inversión, respectivamente, mientras que Schiavello y colaboradores⁽⁶³⁾ dan los valores $a_0 = 8.3243$, $\gamma = 0.74$ (1073K) y $\gamma=0.72$ (1473 K). Como puede observarse, el acuerdo entre estos dos grupos de valores es bastante pobre. Los últimos autores⁽⁶³⁾ han investigado también la solubilidad mutua entre los compuestos CoAl_2O_4 y CoGa_2O_4 encontrando que dicha solubilidad es total, para cualquier grado de sustitución de Al^{3+} por Ga^{3+} o viceversa.

1.5.2 Sistema CuIn_2O_4 - CdIn_2O_4

La reacción en el estado sólido entre el óxido de cobre (II) y los sesquióxidos de aluminio y de galio produce las espinelas CuAl_2O_4 y CuGa_2O_4 respectivamente.^(71,72) Sin embargo, la correspondiente formación -- del compuesto CuIn_2O_4 por reacción entre CuO e In_2O_3 nunca ha sido observada, habiendo resultado infructuosos -- los intentos de sintetizar CuIn_2O_4 .⁽⁶⁷⁾ De hecho, la -- reacción entre CuO e In_2O_3 , llevada a cabo en aire a -- 1173 K, da lugar a la formación de $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ como único -- producto.^(72,73)

Para el compuesto CdIn_2O_4 , que se forma por -- reacción en el estado sólido entre CdO e In_2O_3 , Passerini⁽⁷⁴⁾ da una estructura tetragonal con $a_0 = 8.65 \text{ \AA}$ y $c_0 = 9.87 \text{ \AA}$, mientras que Skribljak y colaboradores⁽⁷⁵⁾ -- reportan una estructura cúbica, tipo espinela, con ---- $a_0 = 9.115 \text{ \AA}$; finalmente, Cruickshank y colaboradores⁽⁷⁶⁾ sugieren una estructura ortorrómbica, aunque no presentan valores de los parámetros reticulares.

No existen en la literatura datos sobre óxidos mixtos de cobre, cadmio e indio.

1.5.3. Sistema CuGa_2O_4 - CdGa_2O_4

Los compuestos CuGa_2O_4 y CdGa_2O_4 poseen ambos estructura tipo espinela. Para el CuGa_2O_4 Delorme⁽⁶⁵⁾ --

consigna un parámetro reticular $a_0 = 8.39 \text{ \AA}$, mientras -- que Panakh-Zade y Plyushchev⁽⁶⁶⁾ dan el valor $a_0 = 8.28 \text{ \AA}$ que está en buen acuerdo con el valor $a_0 = 8.297 \text{ \AA}$ encontrado por Tilley;⁽⁶⁷⁾ el parámetro de inversión para esta espinela tiene, según Lopitiaux y Lenglet,⁽⁶⁸⁾ el valor $\gamma = 0.79$; es decir, la distribución de cationes se -- puede representar como $\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.79} [\text{Cu}_{0.79}\text{Ga}_{1.21}] \text{O}_4$ (figuran entre corchetes los cationes situados en huecos octaédricos). Los valores que aparecen en la bibliografía para el parámetro reticular del CdGa_2O_4 son $a_0 = 8.39 \text{ \AA}$ ⁽⁶⁹⁾ y $a_0 = 8.602 \text{ \AA}$,⁽⁷⁰⁾ mientras que para el parámetro de inversión se ha propuesto el valor $\gamma = 0$,⁽⁶⁹⁾ lo que equivale a postular que el CdGa_2O_4 es una espinela normal. No existen en la bibliografía datos sobre el sistema CuGa_2O_4 - CdGa_2O_4 .

1.6. Objetivos del presente trabajo

La caracterización y estudio de disoluciones sólidas de compuestos predominantemente iónicas permite profundizar en el conocimiento de las propiedades de enlace que determinan la estructura de estos sólidos, y de la coordinación recíproca de los iones que los constituyen. Si el estudio se extiende a sólidos finamente divididos es posible, además, obtener información muy valiosa

tanto sobre la coordinación de superficie, como sobre --
 las demás propiedades de interfase que condicionan en --
 gran modo la reactividad de los sólidos.

El interés fundamental del presente trabajo -
 gravita en torno al estudio de las propiedades fisicoquí-
 micas de iones de metales de transición dispersos en ma-
 trices diamagnéticas. La profundidad con que se estudia_
 cada sistema en particular depende, en gran medida, de -
 que existan ya datos previos que se tratan de esclarecer
 y ampliar, o bien de que se proponga obtener un primer -
 conocimiento sobre sistemas no investigados hasta el mo-
 mento presente.

Desde un punto de vista estructural los sólidos
 que se estudian pueden dividirse en dos grupos: diso-
 luciones sólidas con estructura tipo cloruro sódico (sis-
 temas $\text{MnO} - \text{CaO}$ y $\text{CoO} - \text{MgO}$) y disoluciones sólidas ti-
 po espinela (sistemas $\text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{CoGa}_2\text{O}_4$, $\text{CuIn}_2\text{O}_4 - \text{---}$
 CdIn_2O_4 y $\text{CuGa}_2\text{O}_4 - \text{CdGa}_2\text{O}_4$). En las secciones 1.6.1 -
 a 1.6.5. se exponen detalladamente los objetivos que se_
 persiguen en el estudio de cada sistema en particular.

1.6.1. Sistema MnO - CaO

En el presente trabajo se aborda un estudio - en profundidad del sistema MnO - CaO mediante la preparación de especímenes a una temperatura de 1273 K, que es intermedia entre la utilizada por Natta y Passerini y la empleada por otros autores (Sección 1.4.1). Con el fin de obtener resultados comparativos, se proyecta también la preparación de algunos especímenes a la temperatura de 1523 K.

Además de extender el estudio de la solubilidad mutua entre los óxidos MnO y CaO, a una temperatura (1273 K) para la que no se han encontrado datos bibliográficos, existe un interés adicional en la preparación de disoluciones sólidas a temperatura relativamente baja. Este interés se centra en la obtención de muestras con elevada superficie específica, aptas para el estudio -- tanto de propiedades de superficie como de reactividad en el estado sólido. A medida que aumenta la temperatura de preparación de las disoluciones sólidas cobran mayor importancia los procesos de sinterización, obteniéndose especímenes con una baja relación superficie/volumen que, en general, no resultan adecuados para el estudio de propiedades de superficie.

1.6.2. Sistema CoO - MgO

Como queda dicho en la Sección 1.4.2, existe evidencia de la formación de una serie continua de disoluciones sólidas entre los óxidos CoO-MgO. Debe destacarse, no obstante, que los datos de que se dispone en la bibliografía se refieren a disoluciones sólidas obtenidas por tratamiento térmico de los materiales de partida (en general óxidos o hidróxidos) a temperaturas de 1273 K, o superiores, en atmósfera de aire. En estas condiciones se obtienen materiales altamente sinterizados (superficie específica del orden de $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ o inferior) no aptos para estudios de propiedades de superficie. En el presente trabajo se aborda la preparación de disoluciones sólidas CoO - MgO, diluidas en cobalto, con superficie específica elevada (alto grado de subdivisión) con miras a posteriores estudios de reactividad, coordinación de superficie y propiedades catalíticas del ion Co^{2+} .

Por otra parte, aunque la formación de disoluciones sólidas en este sistema está fuera de toda duda en el caso de materiales altamente sinterizados, no está fuera de lugar el preguntarse si la solubilidad (dispersión a escala atómica) se seguirá manteniendo en el caso de sólidos muy finamente divididos, es decir, con una elevada relación superficie/volumen. En estos sólidos el papel preponderante que juegan las superficies libres y bordes de grano (además de otras imperfecciones reticulares presumibles

puede, en principio, conducir a la desestabilización de la disolución sólida. En particular, se favorecen los procesos de segregación de superficie que, en caso de producirse, impedirían la dispersión homogénea del soluto en la matriz huésped. Con estas premisas en mente, se proyecta en el presente trabajo llevar a cabo la preparación y caracterización de varias series de disoluciones sólidas con distinto grado de subdivisión, de modo que puedan obtenerse datos comparativos. Finalmente, y en el caso de que la propiedad de disolución sólida se mantenga en sólidos muy finamente divididos, se utilizarán estos materiales para estudios de reactividad y coordinación de superficie.

1.6.3. Sistema CoAl_2O_4 - CoGa_2O_4

La existencia de solubilidad total entre los compuestos CoAl_2O_4 y CoGa_2O_4 (Sección 1.5.1), juntamente con el hecho de que el Ga^{3+} sea un ion con fuerte preferencia por la coordinación tetraédrica frente a la octaédrica mientras que el Al^{3+} no presenta preferencia marcada por una de ambas coordinaciones,⁽⁵⁹⁾ ofrece una buena oportunidad de sintetizar espinelas mixtas de Co^{2+} con una relación $\text{Co}_{\text{tet}}^{2+} / \text{Co}_{\text{Oct}}^{2+}$ variable.

En el presente trabajo se propone la síntesis

de óxidos mixtos $\text{CoAl}_{2-y}\text{Ga}_y\text{O}_4$ y su posterior caracterización y estudio cristalográfico. Con este estudio se -- persiguen, fundamentalmente, dos fines: i) una reinvesti_gación del sistema $\text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{CoGa}_2\text{O}_4$ para establecer de_ modo concluyente los parámetros de red y de inversión, - tanto de los miembros terminales de la serie como de las disoluciones sólidas, y ii) la disponibilidad de una se_ rie de espinelas con una relación $\text{Co}_{\text{tet}}^{2+} / \text{Co}_{\text{oct}}^{2+}$ varia- ble, y conocida, que pueda servir de punto de partida pa_ ra un posterior estudio de la influencia de la simetría_ de coordinación en las propiedades electrónicas y magné- ticas del ion Co^{2+} .

1.6.4 Sistema $\text{CuIn}_2\text{O}_4 - \text{CdIn}_2\text{O}_4$

Las razones de la inestabilidad relativa del_ CuIn_2O_4 no parecen estar suficientemente justificadas. - Un camino para obtener información complementaria sobre_ esta inestabilidad sería el estudio de espinelas de indio en las que se efectúe una sustitución isomórfica progre- siva del catión divalente por Cu^{2+} . En el presente traba_ jo se acomete esta línea de investigación eligiendo como compuesto de partida el CdIn_2O_4 . Hay dos razones princi_ pales para esta elección: en primer lugar, el CdIn_2O_4 es la única espinela conocida de indio que se forma con cier_

ta facilidad a temperatura inferior a la de descomposición del óxido de cobre (II) en aire (alrededor de 1.300 K^(77,78)). En segundo lugar, esta elección da oportunidad de estudiar con cierto detalle la estructura cristalina del CdIn_2O_4 sobre la que existe bastante controversia (Sección 1.5.2).

1.6.5 Sistema CuGa_2O_4 - CdGa_2O_4

En el presente trabajo se propone el estudio de la posible solubilidad mutua en el sistema CuGa_2O_4 - CdGa_2O_4 , del que no se han encontrado referencias en la literatura. La acusada preferencia del ion Cd^{2+} por la coordinación tetraédrica en espinelas,⁽⁵⁹⁾ unida a la ausencia de una preferencia marcada del ion Cu^{2+} por las posiciones tetraédricas u octaédricas,⁽⁵⁹⁾ hace que el Cd^{2+} sea, en principio, un catión muy indicado para dirigir al Cu^{2+} a coordinación octaédrica. Por consiguiente, la síntesis de espinelas mixtas de galio, cobre y cadmio podría proporcionar una serie de compuestos con una relación $\frac{\text{Cu}^{2+}_{\text{tet}}}{\text{Cu}^{2+}_{\text{oct}}}$ controlada (dentro de ciertos límites). Tales compuestos resultarían de gran interés para el estudio de las propiedades de estado sólido del ion Cu^{2+} dependientes de su coordinación.

2. TECNICAS INSTRUMENTALES

2.1. Determinación precisa de parámetros reticulares (Método de Debye-Scherrer).

La difracción de rayos X es la técnica más -- usada en la determinación de parámetros reticulares y es tructuras cristalinas. Los métodos de difracción de rayos X aplicados a la cristalografía se encuentran ampliamente descritos en obras específicas⁽⁷⁹⁾ por lo que su exposición aquí es innecesaria. No obstante, cuando como en el caso presente se requieren valores precisos de los parámetros de red, es necesario prestar atención a las posibles fuentes de error y considerar tanto su importancia relativa como la forma en que los errores pueden ser corregidos o minimizados. Esta materia se discute en las secciones 2.1.3 a 2.1.6. En las secciones 2.1.1 y 2.1.2 se hace una breve introducción al método de Debye Scherrer de modo que se facilite la comprensión de las fuentes de error.

2.1.1. Método de Debye-Scherrer

Poco después de que Laue y colaboradores⁽⁸⁰⁾ descubrieran que los cristales podían actuar como redes de difracción para los rayos X, Debye y Scherrer^(81,82) y Hull^(83,84) pusieron a punto una técnica que podía --- usarse con materiales policristalinos en vez de con mono

cristales. Esta técnica se conoce con el nombre de método de Debye-Scherrer o método de polvo.

En una cámara de polvo ideal un haz monocromático de rayos X incide sobre una muestra formada por un gran número de pequeños cristales orientados al azar, y el haz difractado se recoge sobre una película fotográfica que rodea a la muestra. Si los cristales están convenientemente orientados el grupo de planos cristalográficos con espaciado d difractará el haz incidente con un ángulo 2θ , donde θ viene dado por la ecuación de Bragg:

$$\theta_{hkl} = \text{arc. sen } (\lambda n / 2d_{hkl}) \quad (2.1)$$

En esta ecuación h , k y l son los índices de Miller de los planos difractantes, n es un número entero^(*) y λ es la longitud de onda del haz de rayos X. Puesto que los cristales están orientados al azar muchos de ellos tendrán la orientación correcta para que se produzca difracción que no es otra que aquella en la que la normal a los planos cristalográficos forma un ángulo $\frac{\pi}{2} + \theta$ con la dirección del haz incidente. Esta orientación no es única; un cristal que la posea podrá ser girado un ángulo cualquiera alrededor de la dirección del haz incidente sin que deje de producirse difracción. En estas condiciones el lugar geométrico de todos los rayos difracta--

*) En cristalografía se suele tomar para n el valor $n = 1$; en este caso los índices h , k , l pueden contener un factor común.

dos será una superficie cónica de semiángulo 2θ que tiene el vértice en la muestra cristalina y cuyo eje coincide con la dirección del rayo incidente.

En un cristal determinado habrá varios grupos de planos cristalográficos con espaciados d_1, d_2, \dots , -- que darán lugar a una serie de conos de rayos difractados cuyos semiángulos $2\theta_1, 2\theta_2, \dots$ pueden determinarse sustituyendo los valores correspondientes de d en la ecuación 2.1. El diagrama de difracción, característico de cada sustancia y longitud de onda, viene determinado por la intersección de estos conos con la película fotográfica. Puesto que, usualmente, esta película se dispone en forma de una superficie cilíndrica rodeando a la muestra, el diagrama de difracción consiste en una serie de arcos concéntricos que rodean un punto central situado sobre la dirección del rayo incidente (Figura 2.1). A partir de los diámetros de estos arcos se pueden calcular los ángulos de difracción y, por tanto, los espaciados d .

2.1.2 Relación entre los espaciados d y los parámetros reticulares.

Una vez conocidos los espaciados d se puede, en general, asignar índices a las "reflexiones" y calcu-

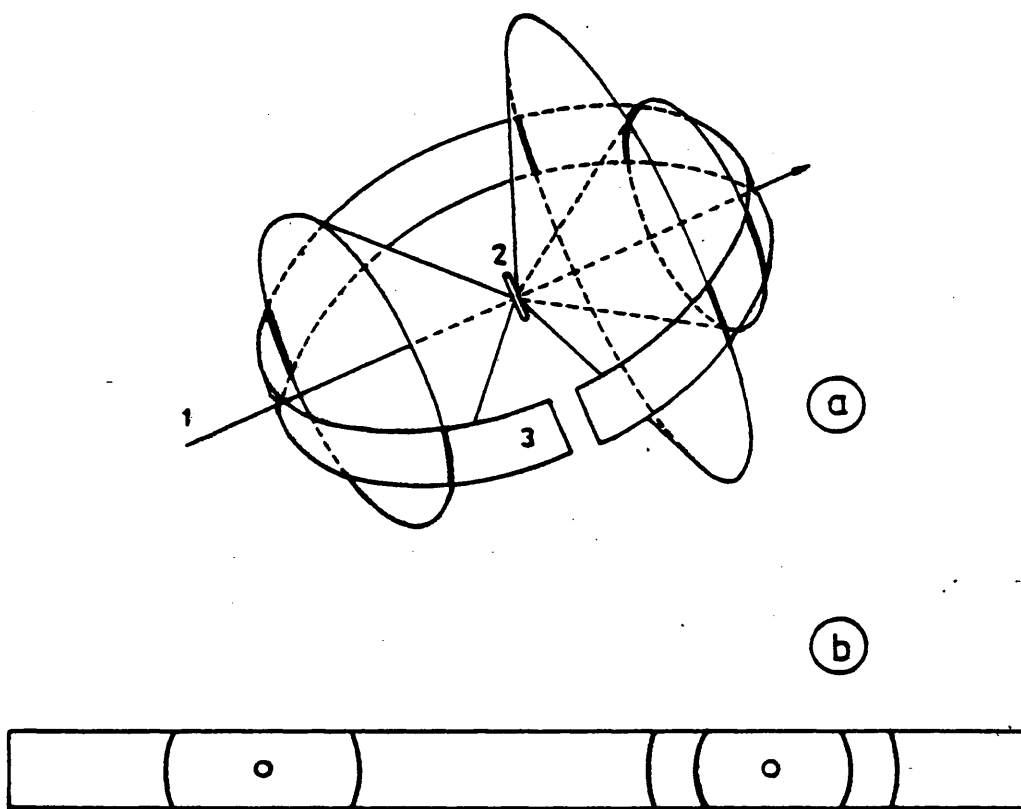


Fig 2.1

- a) Dispositivo experimental para la técnica de Debye-Scherrer**
1) Rayo incidente, 2) Polvo microcristalino, 3) Película
- b) Película de difracción**

lar los parámetros reticulares. Existe, para cada sistema cristalino, una relación entre los espaciados d , las dimensiones de la celdilla unidad, a , b y c , y sus ángulos, α , β y γ . En el caso de un sistema cúbico ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) esta relación es:

$$a = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (2.2)$$

2.1.3 Naturaleza de los errores

Los errores inherentes a la determinación de parámetros reticulares pueden clasificarse en dos grupos: (i) errores subjetivos o de observación, y (ii) errores experimentales.

2.1.4 Errores subjetivos

Los errores de observación, o errores subjetivos, tienen su origen en la operación de medida de la posición de las líneas sobre el diagrama (película) de difracción. Esta medida se hace, en general, mediante el empleo de una escala vernier equipada o no con aparatos ópticos; las fuentes de error aparecen tanto en la localización -- del centro de cada línea de difracción como en la lectura de su posición sobre la escala. En orden a reducir estos

errores deben hacerse varias medidas sobre cada línea, a ser posible en películas independientes, y promediar los resultados.

Se ha sugerido que el proceso de medida podría hacerse más objetivo mediante el uso de métodos fotométricos. Esta alternativa, que en principio parece deseable, ve limitado su campo de aplicación por el hecho de que las líneas de difracción no suelen estar tan bien definidas como aparecen a simple vista (en parte debido a los límites de resolución de la película fotográfica), y su máximo es a menudo difícil de localizar en la traza -- del microfotómetro.⁽⁸⁵⁾

Es interesante señalar que la influencia de los errores de lectura se ve muy disminuida si los parámetros reticulares se calculan a partir de líneas de difracción que aparezcan a ángulos elevados, es decir, líneas con un valor de θ cercano a 90° . Esto puede demostrarse considerando la ecuación de Bragg:

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.3)$$

cuya diferenciación lleva a:

$$\Delta \lambda = 2 \Delta d \sin \theta + 2 d \cos \theta \Delta \theta \quad (2.4)$$

Por combinación de las ecuaciones 2.3 y 2.4 se obtiene:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \cot \theta \Delta \theta \quad (2.5)$$

A medida que θ tiende a 90° $\cot \theta$ tiende a cero, y por consiguiente un error en θ producirá un error muy pequeño en d , siempre que el error en λ sea nulo.

Cabe añadir que el uso de líneas que aparecen con ángulo elevado no sólo minimiza los errores de observación sino también algunos errores experimentales, como se verá en la sección 2.1.5.

2.1.5 Errores experimentales

Hay varios factores que pueden ocasionar un desplazamiento del centro de las líneas de difracción con respecto a la posición que deberían ocupar en un caso ideal. Fundamentalmente estos factores son:

- a) Excentricidad de la muestra.
- b) Absorción de los rayos X por la muestra.
- c) Refracción.
- d) Distribución no homogénea del ennegrecimiento de fondo de la película.

a) Error de excentricidad

En la figura 2.2 se muestra el efecto que sobre la posición de las líneas de difracción produce un desplazamiento de la muestra del centro de la cámara. En la práctica este desplazamiento puede ocurrir en cualquier dirección pero, a efectos de análisis, es conveniente referirlo a sus componentes paralela y perpendicular a la dirección del haz incidente (figuras 2.2 (a) y 2.2 (b) -- respectivamente). El efecto de la componente paralela a la dirección del haz conduce a un acercamiento o alejamiento mutuo de las dos líneas correspondientes a una reflexión, produciéndose así un error en la distancia entre ambas líneas de magnitud $2.\Delta S$. Según Bradley y Jay⁽⁸⁶⁾ el error en d producido por este desplazamiento es proporcional a $\cos^2\theta$. El efecto de la componente perpendicular a la dirección del haz incidente resulta en un desplazamiento de las líneas de difracción hacia ángulos altos en un lado de la película y hacia ángulos bajos en el otro lado. Aunque este desplazamiento no altera la distancia S entre las dos líneas correspondientes a una reflexión, introduce, no obstante, un error considerable cuando se usa el método de Straumanis-Ievins⁽⁸⁷⁾ para el montaje de la película. Este error se debe a que, cuando la muestra está desplazada, la distancia angular entre los puntos M y N (fig. 2.2(b)) resulta menor, o mayor, que 180° . Puede de-

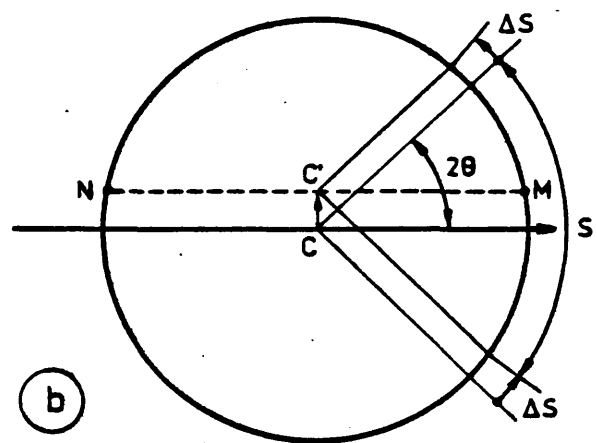
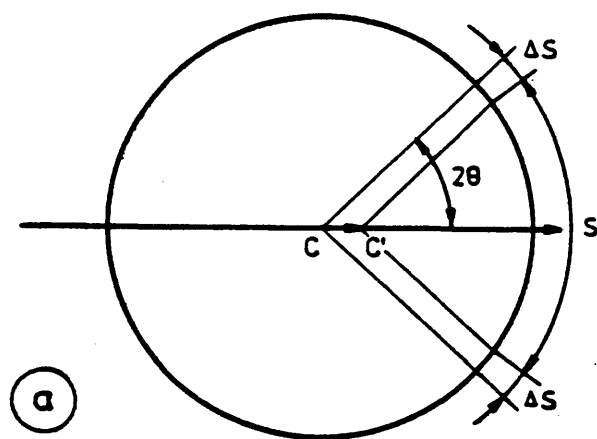


Fig 2.2

Ilustración del error de excentricidad

a) Desplazamiento paralelo al haz de rayos X

b) Desplazamiento perpendicular al haz de rayos X

mostrarse⁽⁸⁸⁾ que, para reflexiones de ángulo elevado, el error producido en d a causa de un desplazamiento de la muestra en una dirección perpendicular a la del haz incidente es proporcional a $(\frac{\pi}{2} - \theta) \cot \theta$.

Los errores de excentricidad pueden reducirse a un mínimo mediante un centrado cuidadoso de la muestra. Es asimismo necesario asegurarse de que la película se -- ajusta perfectamente al cuerpo de la cámara. Cualquier -- error remanente tendrá una influencia muy pequeña en los _ espaciados d calculados, sobre todo si para dicho cálculo se usan reflexiones de ángulo elevado.

b) Absorción de rayos X por la muestra

El efecto de la absorción de rayos X por una _ muestra cilíndrica aparece ilustrado en la figura 2.3. Como puede observarse, la absorción produce un desplazamiento de las líneas de difracción hacia ángulos mayores que _ el correspondiente valor teórico. Por consiguiente, los _ espaciados d calculados (así como los correspondientes _ valores de a_0) serán menores que su valor real. La magnitud del error producido por absorción decrece a medida -- que aumenta el ángulo de difracción, y esta magnitud se -- haría nula para $2\theta = 180^\circ$; por tanto, el error de absorción podría corregirse encontrando una función matemática

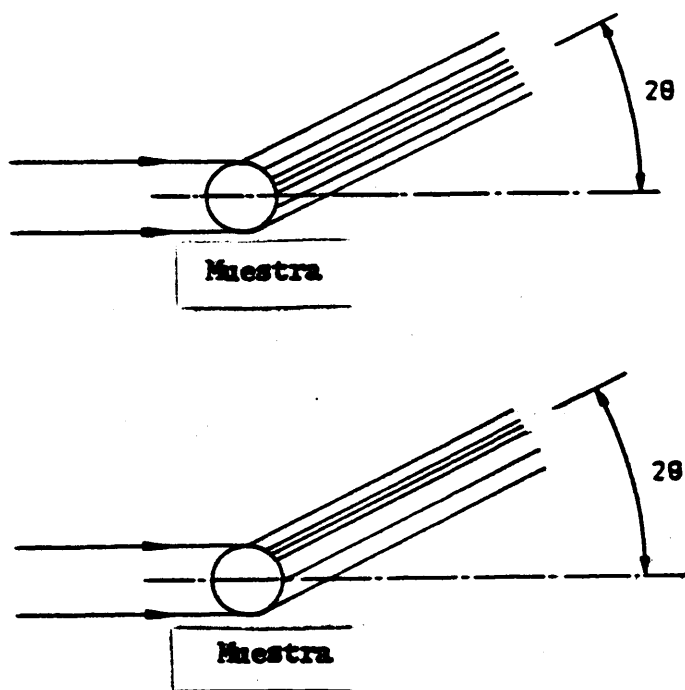


Fig 2.3

Ilustración del error de absorción

- a) muestra no absorbente**
- b) muestra absorbente**

que relacionase el espaciado d (o el parámetro reticular a_0) con el ángulo de difracción, θ , y extrapolando dicha función al valor $\theta = 90^\circ$. Sin embargo, el análisis matemático de la dependencia angular del error de absorción no es tarea sencilla; Bradley y Jay⁽⁸⁶⁾ encontraron que esta dependencia es aproximadamente proporcional a $\cos^2\theta/\theta$, - no obstante, un análisis posterior debido a Taylor y Sinclair⁽⁸⁹⁾ demostró que la función $\frac{1}{2} \cos^2\theta(\operatorname{cosec}\theta + \theta^{-1})$ representa una aproximación mejor. Esta última función fue utilizada por Nelson y Riley⁽⁹⁰⁾ en un ensayo experimental que demostró una buena linealidad para todas las muestras investigadas.

Los errores debidos a absorción pueden ser reducidos de modo experimental mediante dilución de la muestra con un polvo transparente a los rayos X, o bien mediante el uso de muestras muy delgadas. Estas técnicas presentan, no obstante, ciertas limitaciones; de una parte la dilución no siempre es deseable y, de otra, existen limitaciones técnicas en el uso de muestras muy delgadas. Cabe destacar, no obstante, que es siempre deseable emplear muestras lo más delgadas que sea posible pues, además de reducir la absorción, se consigue así reducir el ancho de las líneas de difracción, facilitándose la localización de su centro.

En el momento presente de la técnica de Debye Scherrer la absorción es probablemente la mayor fuente de error experimental, pudiendo éste llegar al orden de los 10^{-2} \AA cuando se trata con muestras fuertemente absorbentes. Es por tanto claro que, en cualquier determinación precisa de parámetros reticulares, es necesario tomar precauciones para reducir y corregir el error de absorción. Esto puede conseguirse mediante el uso combinado de muestras delgadas, reflexiones de ángulo elevado y extrapolación a $\theta = 90^\circ$. La extrapolación puede llevarse a cabo bien por un método gráfico (como se sugirió anteriormente) o bien mediante un tratamiento analítico adecuado de los datos experimentales.⁽⁹¹⁻⁹⁷⁾

c) Refracción

Los rayos X, como toda radiación electromagnética, sufren refracción al pasar de un medio a otro con distinto índice de refracción. A efectos de utilización de la ecuación de Bragg (ec. 2.3) la refracción tiene dos consecuencias: (i) la longitud de onda, λ , del haz de rayos X dentro y fuera del cristal es distinta, y (ii) los ángulos de difracción, θ , medidos experimentalmente se desvían de su valor teórico. Puesto que la ecuación de Bragg sólo es correcta dentro del cristal⁽⁹⁸⁻¹⁰¹⁾ el fenómeno de refracción introduce dos errores en el uso de es-

ta ecuación. En primer lugar aparece un error en la longitud de onda que, dentro del cristal, tiene un valor λ_v/n , donde λ_v es la longitud de onda en el vacío y n es el índice de refracción del cristal. En segundo lugar los ángulos de difracción medidos experimentalmente se desviarán de su valor teórico en todos los casos en que $n \neq 1$.

Para los materiales policristalinos usados en la técnica de Debye-Scherrer el tratamiento teórico riguroso de los errores producidos por difracción resulta muy complejo. Sin embargo, los tratamientos aproximados llevados a cabo por Wilson⁽¹⁰²⁾ y por Straumanis⁽¹⁰³⁾ demuestran que puede obtenerse una corrección adecuada de los espaciados d calculados mediante la expresión

$$d_{\text{corregida}} = d_{\text{observada}} \left(1 + \frac{1}{1-n} \right)$$

donde n es el índice de refracción de la muestra.

Para la gran mayoría de los sólidos el error debido a refracción es del orden de 10^{-5} Å, y no se elimina en el proceso de extrapolación a $\theta = 90^\circ$. Es de destacar que la cuantía en que ocurre la refracción depende de la longitud de onda del haz incidente y, por tanto, el uso de distintas fuentes de radiación produce distintas cuantías de error.

d) Distribución no homogénea del ennegrecimiento de fondo

Una distribución no homogénea del fondo de la película tiene el efecto de desplazar el centro de las líneas de difracción hacia la región en donde el fondo es más intenso. El ennegrecimiento desigual del fondo puede ser - debido a diversos factores no siempre fáciles de controlar pero, en general, pueden obtenerse mejoras sustanciales mediante selección de la radiación incidente más adecuada o mediante el uso de un monocromador.⁽¹⁰⁴⁾ Con estas precauciones el error debido a ennegrecimiento no homogéneo rara vez sobrepasa al error de medida de la posición de las líneas de difracción.

2.1.6 Límites de precisión

La precisión máxima alcanzable viene limitada, en último término, por la precisión con que se conozca la longitud de onda de la radiación X utilizada; esta precisión es, en el momento actual, del orden de una parte en 10^5 . En la práctica este límite de precisión no es alcanzable en la medida de parámetros reticulares debido fundamentalmente a los errores subjetivos de lectura de las películas de difracción. La magnitud de estos errores depende de la calidad de la película y del aparato de medida que se utilice pero, aún en el mejor de los casos, es difícil que

puedan obtenerse parámetros reticulares con precisión mayor que 2 partes en 10^5 en el estado actual de la técnica de Debye-Scherrer. (*)

2.2 Determinación precisa de parámetros reticulares mediante difracción de electrones (Materiales policristalinos)

Aún cuando la difracción de rayos X es la técnica más comunmente empleada para la determinación de parámetros reticulares hay algunos casos particulares en los que esta técnica pierde en gran medida su aplicabilidad. Uno de estos casos se encuentra al tratar con materiales finamente divididos (tamaño de partícula menor que unos 300 Å) en los que, debido al reducido tamaño de los dominios cristalinos que pueden difractar coherentemente, las líneas (picos) de difracción se ensanchan en tal medida que se hace muy difícil la medida de su posición con un grado de precisión razonable; en estos casos la difracción de electrones puede sustituir con ventaja a la difracción de rayos X como técnica para la determinación de parámetros reticulares. La ventaja de la difracción de electrones frente a la de rayos X descansa en el hecho de que la longitud de la onda asociada con un haz de electrones es, en general, mucho más pequeña que la de la radiación X y por consiguiente el ancho de las líneas de difracción (cuando se trata con sólidos cristalinos muy finamente divididos)

(*) Una fuente adicional de error proviene del hecho de que el perfil de las líneas de difracción es, en general, asimétrico.

resulta más reducido.

La longitud de la onda asociada a un haz de electrones, λ , viene dada por la expresión: ⁽¹⁰⁵⁻¹⁰⁷⁾

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.7)$$

donde h es la constante de Planck y mv es el momento del electrón. La cuantía mv puede evaluarse a partir del potencial acelerador, V , mediante la expresión:

$$\frac{1}{2} mv^2 = Ve \quad (2.8)$$

donde e es la carga del electrón. Por combinación de las ecuaciones 2.7 y 2.8 se obtiene:

$$\lambda = \frac{h}{(2meV)^{1/2}} = \frac{12.236}{V^{1/2}} \text{ \AA}^{(*)} \quad (2.9)$$

Puesto que en difracción de electrones se utiliza muy frecuentemente un potencial acelerador de 100 kV, el valor correspondiente de λ será de 0.0370 \AA ; esto es, un valor muy pequeño comparado con las longitudes de onda usuales de 2.5 a 0.8 \AA de la radiación X empleada en trabajos cristalográficos.

(*) Cuando se utilizan potenciales aceleradores muy elevados debe introducirse una corrección relativista y la longitud de onda viene dada por:

$$\lambda = \frac{12.236}{\{V(1+0.9788 \cdot 10^{-6}V)\}^{1/2}} \text{ \AA}$$

En el momento presente la difracción de electrones se lleva a cabo casi exclusivamente en microscopios electrónicos y puede, en general, hacerse en uno de los siguientes modos de operación:

- i) difracción de área seleccionada
- ii) difracción de ángulo bajo
- iii) difracción de alta resolución
- iv) difracción por reflexión
- v) difracción de barrido

El modo particular de operación que se debe elegir en cada caso concreto viene determinado por el tipo de muestra y -- por la información que se requiera. En líneas generales los modos mencionados se emplean en los siguientes casos (enumerados en el mismo orden):

- i) Sólidos finamente divididos con un espacio do reticular menor que unos 30 \AA .
- ii) Polímeros y cristales orgánicos con espaciado reticular mayor que 30 \AA
- iii) Materiales policristalinos (o mezclas) que dan anillos (puntos) de difracción muy próximos entre sí.
- iv) Muestras de elevado grosor, o bien cuando se requiere información específica sobre -

superficies.

- v) Estudio de transiciones dinámicas en las -
muestras, o medida cuantitativa precisa de
las intensidades de difracción.

En lo que sigue se hará referencia exclusiva a la técnica_
de área seleccionada ya que es la única de la que se hará -
uso en el presente trabajo.

2.2.1 Formación de la imagen de difracción en el microscopio elec- trónico

La formación de una imagen de difracción en -
un microscopio electrónico se esquematiza en la figura 2.4.
en la que se muestra el camino óptico de un haz de electro-
nes difractados por una familia de planos cristalográficos_
que forma un ángulo de Bragg, θ , con el haz incidente. Como
puede observarse, los rayos que proceden del mismo punto en
el espécimen son focalizados en un mismo punto del plano --
imagen, mientras que los rayos difractados en la misma di--
rección por el espécimen son focalizados en un punto del --
plano focal de la lente objetivo. Así, los rayos que parten
del punto A son focalizados en el punto A' y los rayos que_
parten de B son focalizados en B', mientras que por otra --
parte los rayos P y Q son focalizados en M y los R y S lo son

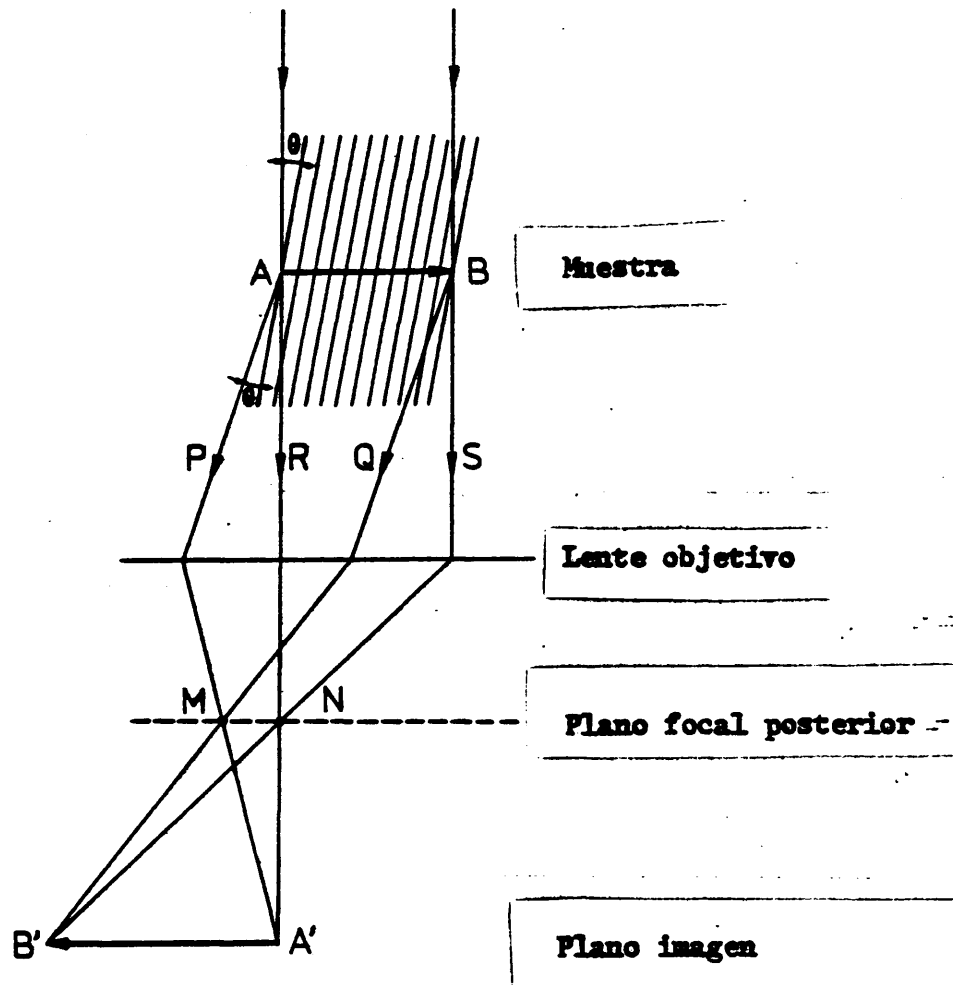


Fig 2.4

Diagrama del camino óptico de los rayos transmitidos y los rayos difractados

en N. Resulta, por tanto, que la imagen de difracción se forma en el plano focal de la lente objetivo.

En todo microscopio electrónico existen después de la lente objetivo dos (o tres) lentes proyectoras. Cuando el microscopio se usa para obtener una imagen magnificada de un objeto la primera lente proyectora (P_1 en la figura 2.5 (a)) se enfoca sobre el plano imagen de la lente objetivo y produce una segunda imagen en el plano objeto de la segunda lente proyectora (P_2); esta lente a su vez forma la imagen final sobre la pantalla. En el caso de que se quiera obtener una figura de difracción se reduce la potencia de la lente proyectora P_1 de modo que resulte focalizada sobre el plano focal imagen de la lente objetivo (en vez de sobre el plano imagen); así, la figura de difracción aparece en el plano focal objeto de la segunda lente proyectora (P_2) y, finalmente, sobre la pantalla (fig. 2.5 (b)). Una placa fotográfica convenientemente situada puede recoger la imagen de difracción.

2.2.2 Procedimiento para obtener difracción de área seleccionada con el microscopio electrónico

La gran mayoría de los microscopios electrónicos modernos disponen de un mecanismo para la inserción de diafragmas selectores de área en el plano imagen de la

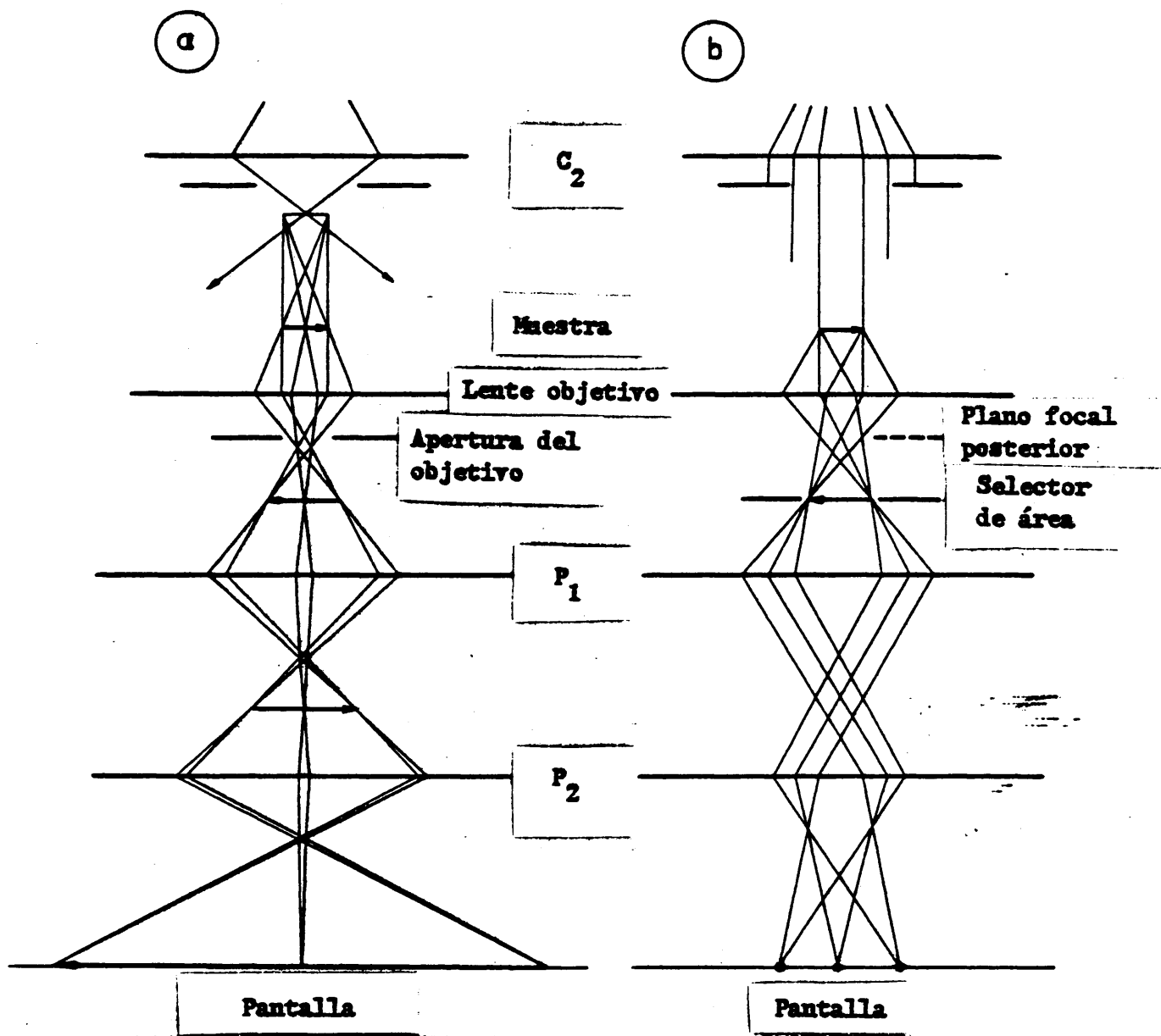


Fig 2.5

Diagramas del camino óptico para los dos modos de operación del microscopio electrónico.

a) Imagen, b) Difracción

P_1 , P_2 : Lentes proyectoras

C_2 : Segunda lente condensadora

lente objetivo (figura 2.5 (b)), y de un control para centrar el diafragma sobre el área de interés. El modo de operación para la difracción de área seleccionada con un microscopio así equipado es como sigue: ⁽¹⁰⁸⁾

- i) Se introduce el diafragma selector de área y se ajusta la corriente de la primera lente proyectora, P_1 , de forma que ésta quede enfocada sobre el plano del diafragma (deberá aparecer sobre la pantalla una imagen nítida de la abertura del diafragma).
- ii) Se ajusta la lente objetivo de modo que enfoque la imagen del objeto (muestra) sobre la pantalla. De esta forma se consigue que el diafragma selector y la imagen del objeto sean coplanares.
- iii) Se disminuye la potencia de la lente proyectora P_1 hasta que la imagen de difracción aparezca nítida sobre la pantalla. En algunos microscopios esta operación se realiza de modo automático al apretar el botón de difracción; no obstante suele resultar convenientemente realizar un ajuste manual fino de la corriente de la lente P_1 .
- iv) Se ajusta la segunda lente condensadora, -

C_2 , de modo que la muestra quede iluminada con un haz paralelo de electrones. De esta forma se consigue una mejor definición de la imagen de difracción.

v) Al objeto de poder observar la imagen completa de difracción debe retirarse el diafragma de la lente objetivo. Esto puede igualmente llevarse a cabo entre las operaciones (ii) y (iii).

2.2.3. Cálculo de los espaciados d a partir de la placa de difracción

La difracción de electrones en sólidos cristalinos obedece las mismas leyes generales que la difracción de rayos X. Así cuando un haz de electrones incide sobre un grupo de planos cristalográficos con espaciado d , el haz sufre difracción siempre que se satisfaga la ecuación de Bragg $2d \sin \theta = \lambda$. Si el haz de electrones incide sobre una muestra policristalina los rayos difractados formarán una superficie cónica de semiángulo 2θ , cuya intersección con el plano de la placa fotográfica es una circunferencia de radio R , como se muestra en la figura 2.6. En esta figura se puede apreciar que

$$\operatorname{tg} 2\theta = R/L \quad (2.10)$$

y, por combinación de la ecuación 2.10 con la ecuación de Bragg se obtiene:

$$R/L = \lambda/d \quad (2.11)$$

o bien,

$$Rd = \lambda L$$

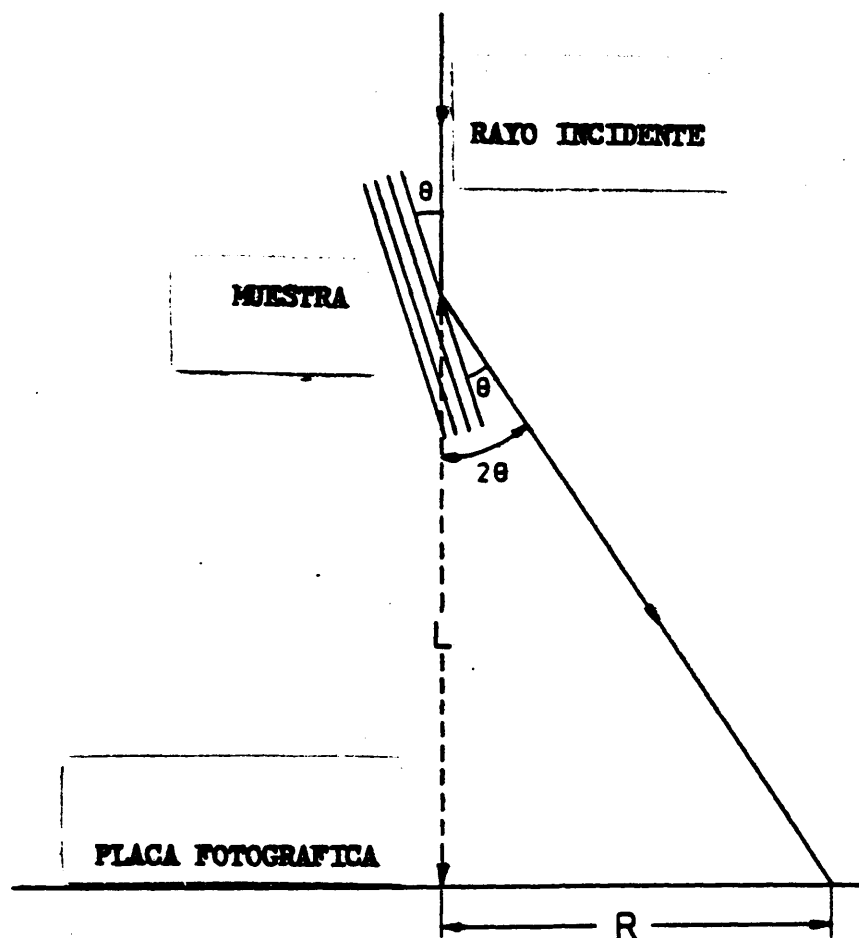


Fig 2.6

Geometría de difracción

y, por combinación de la ecuación 2.10 con la ecuación de --
Bragg se obtiene:

$$R/L = \lambda/d \quad (2.11)$$

o bien,

$$Rd = \lambda L \quad (2.12)$$

La ecuación 2.12 permite el cálculo de los espaciados d , y -
por tanto de los parámetros reticulares, una vez que R , L y
 λ sean conocidos. En la práctica el valor de R (ó $2R$) se mi-
de directamente sobre la placa de difracción, pero λ y L no
suelen ser evaluados independientemente sino que se determi-
na su producto. Este producto λL se conoce con el nombre -
de "constante de cámara"

2.2.4 Calibrado de la constante de cámara

Como queda dicho en la sección precedente, el_
cálculo de parámetros de red a partir de las placas de di---
fracción presupone el conocimiento del valor de la constante
de cámara λL . Cuando no se requiere una gran precisión este
parámetro puede determinarse de antemano (bien a partir de -
la imagen de difracción de un sólido conocido o bien por eva_

luación independiente de λ y de L) y usar luego el valor encontrado en experimentos sucesivos. No obstante, en medidas de precisión es poco recomendable el uso de un valor -- predeterminado de la constante de cámara, ya que dicho valor puede cambiar ligeramente de un experimento a otro. Las variaciones en λL pueden ser debidas tanto a inestabilidades en los circuitos electrónicos como a reajustes en el potencial acelerador o en la corriente de las lentes. Así, de un experimento a otro, el valor de λL puede variar según⁽¹⁰⁹⁾

$$\frac{\delta \lambda L}{\lambda L} = \frac{\delta \lambda}{\lambda} + \frac{\delta f_o}{f_o} + \frac{\delta M_1}{M_1} + \frac{\delta M_2}{M_2} \quad (2.13)$$

donde f_o es la distancia focal de la lente objetivo y M_1 y M_2 son los aumentos de la primera y segunda lentes proyectoras respectivamente. En la ecuación 2.13 el término $\delta \lambda / \lambda$ es generalmente pequeño (del orden de 10^{-5} o menor) pero -- los otros términos pueden ser considerablemente mayores, sobre todo cuando se presentan fenómenos de histéresis en el ajuste de la corriente de las lentes, y la variación global de λL suele ser del orden del 1%.^(109,110) Por otra parte, pequeñas alteraciones en la altura a que se coloca la muestra, al pasar de un experimento a otro, suponen también una fuente importante de error ya que traen como consecuencia un cambio en el valor de f_o requerido para enfocar la imagen.

De lo expuesto se deduce que, cuando se han de determinar parámetros reticulares con un límite de error

, menor del 1%, es necesario efectuar un calibrado de la constante de cámara para cada placa de difracción. Este calibrado puede llevarse a cabo usando un patrón interno adecuado de forma que aparezcan en la placa los anillos (puntos) de difracción de la muestra y del patrón; a partir de éstos se calcula el valor de λL que se usa luego en el cómputo de los parámetros reticulares de la muestra.

2.3 Análisis de ancho de banda en difracción de rayos X

En condiciones ideales de difracción la ecuación de Bragg, $\lambda = 2d \sin \theta$, predice que un haz de rayos X (paralelo y estrictamente monocromático) sólo será difractado por un cristal ideal a valores definidos del ángulo θ . En la práctica, sin embargo, siempre ocurren desviaciones de la idealidad que resultan en la aparición de un cierto grado de difracción sobre un intervalo $\pm \Delta\theta$ alrededor del valor ideal. La magnitud de $\Delta\theta$, y por tanto el ancho de banda de difracción, depende tanto de factores instrumentales como del grado de perfección de los cristales difractantes; ahora bien, para un determinado montaje experimental, el ensanchamiento de banda debido a efectos instrumentales permanece constante y su cuantía puede ser evaluada, permitiendo así relacionar cualquier ensanchamiento adicional con el grado de perfección cristalina de la muestra en estudio. De esta forma, el análisis del ancho de banda de

difracción permite obtener información sobre dicho grado - de perfección cristalina y, en particular, sobre el tamaño medio de las partículas difractantes, siempre que sus dimensiones sean del orden de 2000 \AA o menores.

2.3.1. Factores que causan ensanchamiento de banda

Los principales factores que contribuyen al ensanchamiento de banda son:

- a) Factores instrumentales
- b) Tamaño reducido de los cristales difractantes
- c) Deformaciones cristalinas debidas a tensiones de red
- d) Defectos estructurales.

a) Factores instrumentales

Una línea (pico) de difracción presenta siempre una anchura mínima que viene determinada por la geometría y condiciones instrumentales del montaje experimental. En principio cabe hacer una distinción entre los métodos - fotográficos (cámaras de polvo) y los métodos difractométricos. El uso de métodos fotográficos en análisis de ancho de banda resulta bastante tedioso, ya que presupone la

obtención de películas de difracción en condiciones controladas (fundamentalmente para evitar sobresaturación) y la subsiguiente medida densitométrica (microfotometría) de las líneas de difracción. Los métodos difractométricos, en cambio, resultan más sencillos de aplicar y a ellos se hará referencia en lo que sigue.

La figura 2.7 muestra la geometría básica de un difractómetro de polvo. Cuando el aparato está convenientemente ajustado los factores que causan ensanchamiento de los picos de difracción son fundamentalmente:

- i) anchura angular de la fuente de rayos X.
- ii) divergencia vertical del haz de rayos X.
- iii) anchura de la rendija receptora.
- iv) Superficie plana (en vez de curva) de la muestra.
- v) penetración de los rayos X en la muestra.

Un estudio teórico detallado de los factores i) a iv) puede encontrarse en el trabajo de Alexander⁽¹¹¹⁾ y no se discutirá aquí, ya que en el presente trabajo se aplica un método global de corrección del ensanchamiento instrumental mediante el uso de patrones de referencia, como se expondrá más adelante. El ensanchamiento debido a penetración del haz de rayos X en la muestra, aunque suele estudiarse conjuntamente con los factores instrumentales, es claramen

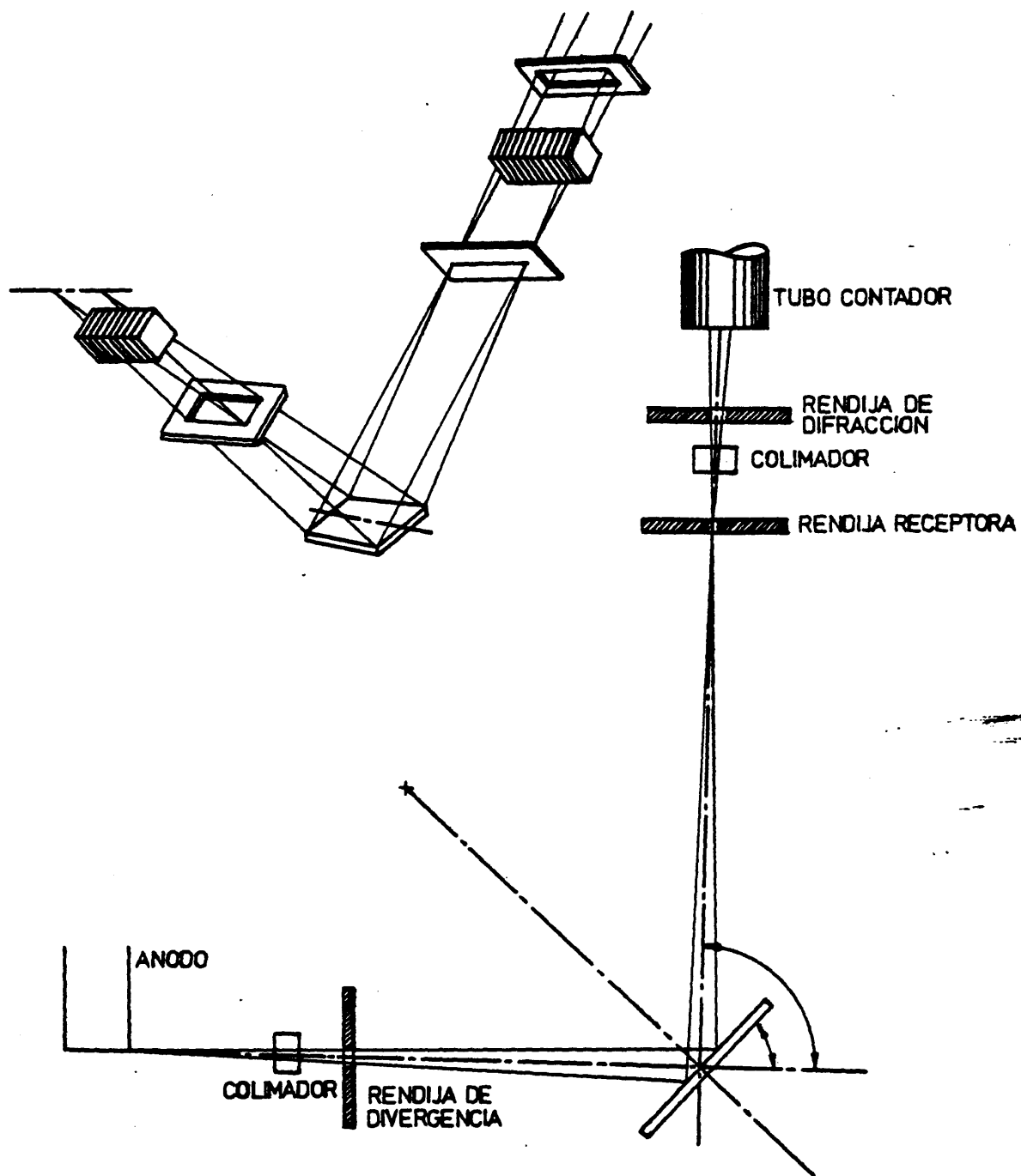


Fig 2.7

Geometría del difractómetro

70

te dependiente de la naturaleza de la muestra; cuando ésta es apreciablemente transparente a la radiación X la difracción tiene lugar no sólo en las capas superficiales sino - también en el "interior" de la muestra. Este efecto comporta una pérdida de focalización que da lugar a ensanchamiento de los picos de difracción⁽¹¹²⁾.

b) Tamaño reducido de los cristales difractantes

En la derivación de la ley de Bragg se impone la condición de que el cristal difractante tenga dimensión infinita (comparada con la longitud de onda de los rayos X), es decir, que dicho cristal posea un número infinito de unidades estructurales. Cuando esta condición se cumple, y siempre que el cristal no presente deformaciones ni defectos estructurales, la difracción de un haz de rayos X paralelo y monocromático tiene lugar solamente a valores discretos del ángulo θ . Ahora bien, si el cristal -- presenta dimensiones finitas, aparece una relajación de las condiciones de difracción en el sentido de que ésta aparece (aunque con amplitud decreciente) sobre un intervalo angular, $\pm \Delta\theta$ a ambos lados del ángulo de Bragg, θ . El ensanchamiento de la banda así originado resulta muy sustancial cuando las dimensiones medias de los cristales individuales son menores que unos 1000 \AA , y puede ser relacionado con el tamaño de los cristales mediante la ecuación de ---

(113,114)
Scherrer:

$$\beta = \frac{K \lambda}{D \cos \theta} \quad (2.14)$$

en la que β es la anchura de banda (en radianes), K es una constante denominada "factor de forma", λ es la longitud de onda de la radiación X incidente, y D es el espesor del cristal en la dirección normal a los planos difractantes.

El factor de forma, o constante de Scherrer, K , tiene el valor constante de 1.0747 para todas las reflexiones en cristales esféricos; no obstante, en el caso de geometrías diferentes de la esférica el valor de K varía con los índices de los planos refractantes. En la tabla 2.1 se presentan los valores numéricos de K para distintas reflexiones en cristales tetraédricos, cúbicos y octaédricos. (115-118)

c) Deformaciones cristalinas debidas a tensiones de red

En un cristal distorsionado el espaciado interplanar, d , no se mantiene constante por lo que la difracción en unas partes del cristal tendrá lugar a ángulos θ ligeramente diferentes a los que se observan en otras partes del mismo cristal. Si ϵ representa la deformación má

Tabla 2.1

Valores de la constante de Scherrer, K, para varias reflexiones y formas cristalinas

Reflexión	Tetraedro	Cubo	Octaedro
100	1.3867	1.0000	1.1006
110	0.9806	1.0607	1.0376
111	1.2009	1.1547	1.1438
200	1.3867	1.0000	1.1006
210	1.2403	1.0733	1.1075
220	0.9806	1.0607	1.0376
221	1.1556	1.1429	1.1185
310	1.3156	1.0672	1.1138
311	1.2543	1.1359	1.1211
320	1.1538	1.0698	1.0902
321	1.1119	1.1394	1.0955
400	1.3867	1.0000	1.1006
410	1.3453	1.0583	1.1123
331	1.1135	1.1262	1.0963
420	1.2403	1.0733	1.1075
421	1.2104	1.1324	1.1133
332	1.1826	1.1513	1.1334
430	1.1094	1.0667	1.0786
431	1.0878	1.1240	1.0835
500	1.3867	1.0000	1.1006
510	1.3597	1.0506	1.1101

xima del cristal en la dirección perpendicular a los planos reflectantes, el espaciado interplanar toma valores comprendidos entre $d(1-\epsilon)$ y $d(1+\epsilon)$ y la difracción aparece sobre un rango angular $2\epsilon d(\delta\theta/\delta d)$, o bien $2\epsilon \tan \theta$ (Este resultado puede obtenerse mediante diferenciación de la ecuación de Bragg). Ahora bien, puesto que experimentalmente se observan ángulos 2θ (en vez de θ), el intervalo angular sobre el que se observa difracción vendrá dado por:

$$\beta = 4 \epsilon \tan \theta \quad (2.15)$$

Cabe destacar que es práctica frecuente definir un parámetro de deformación aparente, que suele representarse por la letra η , mediante la ecuación ⁽¹¹⁹⁾

$$\eta = \beta \cot \theta \quad (2.16)$$

tal parámetro corresponda por tanto a cuatro veces la deformación máxima.

d) Defectos estructurales

No es infrecuente el caso de cristales en los que sus celdas unidad son todas del mismo tamaño y simetría, pero difieren en la disposición de los átomos dentro de la celda. Casos típicos son los cristales con defectos plana-

res de apilamiento, así como aquéllos que presentan superestructuras. Desde el punto de vista de la difracción estos cristales pueden considerarse formados por dominios cristalinos que difractan en fase para algunas reflexiones, pero no así para otras; como consecuencia algunos picos de difracción aparecen muy agudos (pequeño ancho de banda), mientras que otros muestran un ensanchamiento considerable.

2.3.2 Asignación del ensanchamiento de banda

Como se ha indicado en la sección precedente, el ancho de banda observado puede contener contribuciones debidas a distintos factores. En cualquier caso habrá siempre un ancho mínimo debido a factores instrumentales (ensanchamiento instrumental) que puede verse incrementado, o no, por contribuciones debidas a uno o más factores típicos -- del sólido cristalino en estudio (ensanchamiento intrínseco). Por consiguiente, en el análisis de ancho de banda es siempre necesario separar entre sí los ensanchamientos instrumental e intrínseco; la forma en que esta separación -- puede llevarse a cabo será discutida en la sección 2.3.4. La presente sección se dedica a una exposición somera (*) -- del modo de diferenciar las distintas componentes del ensanchamiento intrínseco debidos a tamaño reducido de cristales.

(*) Puesto que los materiales estudiados en el presente -- trabajo sólo presentan ensanchamiento intrínseco debido a tamaño reducido de cristales, no se considera necesario un análisis detallado de las demás causas de ensanchamiento de banda y su resolución. Este tema se encuentra tratado ampliamente en obras especializadas. (79, 120, 121).

les, deformación plástica y defectos estructurales.

El ensanchamiento debido a defectos de apilamiento resulta, en general, fácil de distinguir (y resolver) debido a su especial característica de presentarse sólo en algunas de las reflexiones, como se indicó en la sección 2.3.1. En cuanto a la posibilidad de diferenciar entre ensanchamientos debidos a deformación por tensión o a tamaño reducido de cristales, un primer análisis del perfil de los picos de difracción puede suministrar información muy valiosa, pues, mientras que los efectos de deformación tienden a producir perfiles gaussianos, aquéllos debidos a tamaño reducido de cristales dan origen a perfiles no gaussianos.^(122,123) Para el caso de que ambos efectos coexistan, suponiendo como primera aproximación que los ensanchamientos debidos a cada uno de ellos son aditivos,⁽¹²⁴⁾ la combinación de las expresiones 2.14 y 2.16 lleva la ecuación: (*)

$$\beta \cos \theta / \lambda = (\eta \sin \theta / \lambda) + 1/D \quad (2.17)$$

Esta ecuación muestra que una representación gráfica de $\beta \cos \theta / \lambda$ frente a $\sin \theta / \lambda$ debe proporcionar una línea recta, de cuya pendiente y ordenada en el origen se puede obtener la deformación aparente y el valor recíproco del ta-

(*) En la deducción de la expresión 2.17 se hace la aproximación de que en la fórmula de Scherrer (ec. 2.14) $K = 1$.

maño de los cristales, respectivamente. En los casos extremos en que el ensanchamiento de banda sea debido sólo a tamaño reducido de cristales o sólo a deformación plástica - se obtendrá respectivamente una recta horizontal o una recta que pasa por el origen (Figura 2.8). Cabe destacar que la aditividad de ensanchamientos intrínsecos a que se ha hecho referencia no siempre se cumple, por lo que la representación gráfica propuesta puede no seguir una línea recta. Si este es el caso se hace necesario recurrir a un análisis más detallado del perfil de los picos de difracción. (120,121)

2.3.3 Definición de ancho de banda

En el análisis del ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X hay dos definiciones de ancho de banda en uso: el ancho a mitad de pico y el ancho integral. El ancho a mitad de pico es la distancia entre dos puntos del perfil del pico para los cuales la intensidad toma un valor mitad de su valor máximo. Así, si se representa por I_0 el máximo de la función $I(\theta)$ y por θ' y θ'' los valores de θ para los cuales $I(\theta) = \frac{1}{2} I_0$, el ancho a mitad de pico, $\beta_{1/2}$, viene dado por:

$$\beta_{1/2} = 2 (\theta'' - \theta') \quad (2.18)$$

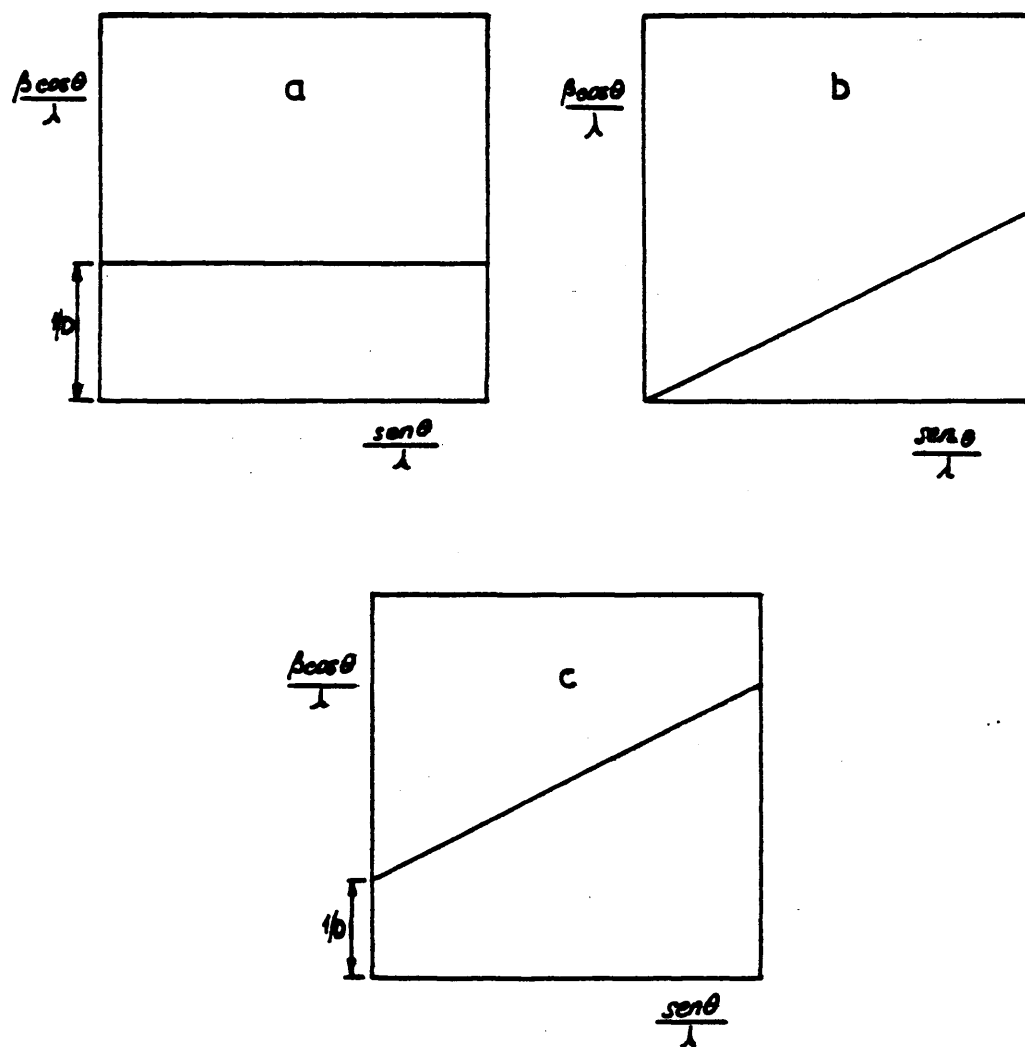


Fig 2.8

- a) Ensanchamiento debido a microcristalinidad
- b) Ensanchamiento debido a deformación por tensión
- c) Ambos efectos combinados

donde el factor 2 aparece debido a que los ángulos de difracción suelen medirse como 2θ (en vez de θ). El ancho integral, β_i , se define como la longitud de la base de un rectángulo que tenga la misma altura, e igual área, que el pico de difracción; es decir,

$$\beta_i = \frac{\int I(\theta) d\theta}{I_0} \quad (2.19)$$

En la práctica el ancho a mitad de pico resulta más sencillo de medir que el ancho integral, y por tanto es usado con más frecuencia en el trabajo experimental. Sin embargo, el ancho integral es un parámetro más preciso, y de manejo más conveniente en los trabajos teóricos.

2.3.4 Determinación del ensanchamiento de banda intrínseco

Como se indicó en la sección 2.3.1 el ensanchamiento de banda observado experimentalmente tiene siempre una componente debida a efectos instrumentales; por consiguiente, en el análisis de ancho de banda es necesario separar este ensanchamiento instrumental del ensanchamiento intrínseco debido a la muestra en estudio. La contribución del ensanchamiento instrumental al ensanchamiento total puede analizarse utilizando el teorema de superposición.⁽¹²⁵⁾ Este teorema establece que el perfil del pico

observado, $h(s)$, es el resultado de la composición de la aberración instrumental, $g(s'')$, con la función de intensidad pura, $f(s')$, es decir,

$$h(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(s') \cdot g(s-s') \cdot d(s') \quad (2.20)$$

donde la función g expresa la resultante total de los efectos instrumentales sobre la función de intensidad, y la variable s mide la desviación angular entre la posición del ángulo de difracción teórico y los puntos experimentales sobre el perfil de difracción.

La resolución de la ecuación 2.20 puede llevarse a cabo bien mediante el uso de expresiones matemáticas aproximadas para las funciones $f(s')$ y $g(s'')$, o bien mediante el empleo de series de Fourier ó métodos iterativos. El primer método (que resulta más simple) suele proporcionar resultados bastante aproximados, especialmente cuando sólo se requieren valores comparativos, y a él se hará referencia en lo que sigue. El empleo de métodos de Fourier en el análisis de perfiles de difracción fue descrito por primera vez por Stokes,⁽¹²⁶⁾ y una versión apta para el procesamiento de datos por medio de computadoras puede encontrarse en el trabajo de De Angelis.⁽¹²⁷⁾ La aplicación de métodos iterativos a la resolución de la ecuación 2.20 apa

hece descrita en los trabajos de Paterson,⁽¹²⁸⁾ Burger y -
van Cittert⁽¹²⁹⁾ y Ergun.⁽¹³⁰⁾

En el método de aproximación, las dos funcio-
nes matemáticas más empleadas para describir los perfiles_
de difracción son la gaussiana:

$$I(s) = I_p(s) \exp(-k^2 s^2) \quad (2.21)$$

y la función de Cauchy:

$$I(s) = I_p(s) / (1 + k^2 s^2) \quad (2.22)$$

donde I_p representa el valor máximo de la intensidad y_
 k es una constante numérica. Si B , β y b representan los
anchos de banda total, intrínseco e instrumental respecti-
vamente, la sustitución de estas funciones en la ecuación_
2.20 conduce a

$$B^2 = b^2 + \beta^2 \quad (2.23)$$

cuando se utilizan gaussianas, y a

$$B = b + \beta \quad (2.24)$$

cuando se utilizan funciones de Cauchy.

En la práctica no siempre resulta fácil decidir cual de estas expresiones representa una mejor aproximación. De acuerdo con Shoening⁽¹²²⁾ el ensanchamiento producido por tamaño reducido de cristales tiende a configurar perfiles tipo Cauchy, mientras que el producido por deformación da lugar a perfiles gaussianos. No obstante, hay bastantes casos en los que los perfiles experimentales no se ajustan a ninguna de las dos funciones y, por otra parte, el perfil del ensanchamiento instrumental puede no tener la misma forma que el debido al ensanchamiento intrínseco. Las dificultades que esto plantea fueron resueltas por Jones⁽¹³¹⁾ mediante la aplicación de un método de comparación directa de picos de difracción que muestran ensanchamiento intrínseco con otros, obtenidos en las mismas condiciones experimentales, que sólo muestran ensanchamiento instrumental.

Para el caso de ensanchamiento debido a tamaño reducido de cristales, Jones determina la forma de $g(s)$ (ecuación 2.20) a partir de picos de difracción producidos por muestras altamente sinterizadas que sólo muestran ensanchamiento instrumental, y la forma de $h(s)$ a partir de muestras finamente divididas; a continuación, mediante integración numérica de la ecuación 2.20 encuentra la fun-

ción $f(s)$ que resuelve dicha ecuación cuando $g(s)$ y $h(s)$ tienen la forma previamente encontrada por vía experimental. La figura 2.9 muestra los resultados obtenidos por Jones en forma de una representación gráfica de la relación β/B frente a b/B ; esta gráfica puede utilizarse para deducir el ancho de banda intrínseco, β , una vez que el ancho de banda total, B , y el ancho instrumental, b , han sido determinados experimentalmente. Siempre que sea posible b debe obtenerse a partir de una muestra bien sinterizada del mismo material que se estudia.

Cabe añadir que, para obtener mejores resultados, debe corregirse el ensanchamiento debido al doblete $\alpha_1 - \alpha_2$ antes de aplicar el gráfico de la figura 2.9. La resolución del doblete $\alpha_1 - \alpha_2$ puede llevarse a cabo mediante el procedimiento descrito por DuMond y Kirkpatrick; (132) o de una forma más rápida, aunque menos precisa, usando el método de Rachinger. (133,134)

2.4 Resonancia de spin electrónico

El electrón tiene un momento angular intrínseco, no clásico, conocido como spin, y que suele representarse por el vector \vec{s} . El spin electrónico viene caracterizado por el número cuántico $s = 1/2$ y su componente a lo largo de una dirección determinada, designada generalmente como eje z , puede tomar sólo los valores $\pm \frac{1}{2}h/2\pi$,

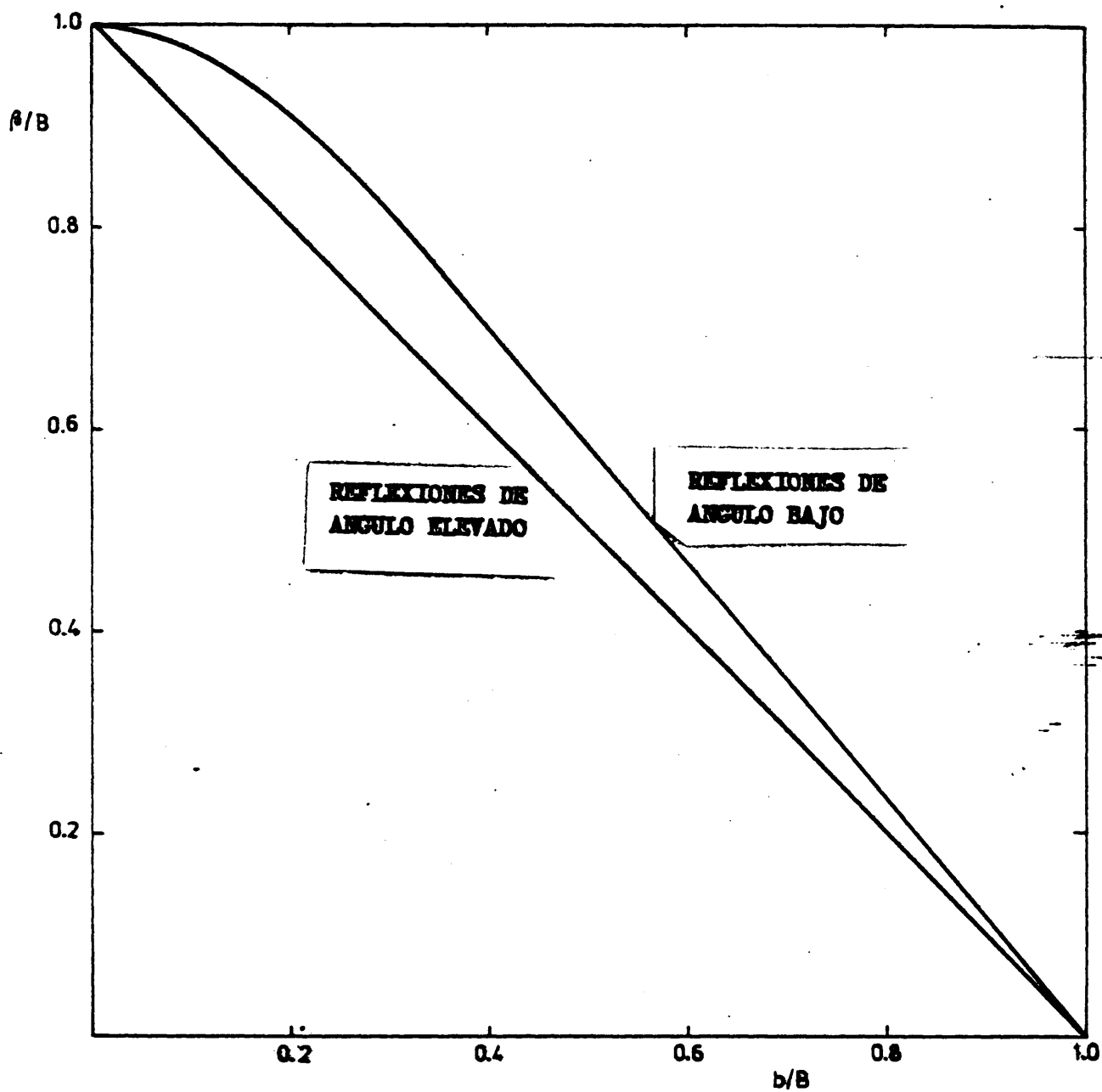


Fig 2.9

Curvas para la corrección del ensanchamiento instrumental

donde h es la constante de Planck; estos valores están -- caracterizados por el número cuántico $m_s = \pm 1/2$. De este modo, un electrón puede presentar dos estados diferentes -- de spin, que se designan como:

$$m_s = + 1/2: \quad (\uparrow) \quad \text{o} \quad \alpha$$

$$m_s = -1/2: \quad (\downarrow) \quad \text{o} \quad \beta$$

El spin del electrón da origen a un momento magnético, μ_e , cuya componente en la dirección del eje z , μ_e^z puede tomar solamente los valores correspondientes a -- los números cuánticos $m_s = \pm 1/2$. La relación existente -- entre μ_e^z y m_s está determinada por la ecuación:

$$\mu_e^z = -m_s g_e \beta = \begin{cases} -\frac{1}{2} g_e \beta, & \text{cuando } m_s = + 1/2 \\ +\frac{1}{2} g_e \beta, & \text{cuando } m_s = - 1/2 \end{cases}$$

donde β es una constante (denominada magnetón de Bohr) que -- tiene el valor de $9.2732 \times 10^{-28} \text{ J. gauss}^{-1}$, y g_e es una constante adimensional que, en el caso de un electrón li-- bre toma el valor $g_e = 2.00232$.

Puesto que la dirección del eje z puede ser elegida a voluntad, en el caso de la resonancia de spin --

electrónico es conveniente identificar esta dirección con la del campo magnético aplicado. En estas condiciones es la componente μ_e^z del momento magnético la que resulta responsable del comportamiento del electrón en el campo magnético externo. En ausencia de este campo magnético los dos estados de spin con $m_s = +1/2$ y $m_s = -1/2$ resultan degenerados; ahora bien, cuando se aplica un campo magnético externo, H_0 , en la dirección del eje z se produce una interacción con el momento magnético del electrón cuya consecuencia es el desdoblamiento del estado doblete en dos niveles energéticos diferentes (efecto Zeeman). La energía de interacción, E , viene dada por la expresión:

$$E = -\mu_e^z \cdot H_0 = m_s g_e \beta H_0 \quad (2.25)$$

De esta forma los niveles de energía correspondientes a los dos estados de spin son:

$$E_1 = -\frac{1}{2} g_e \beta H_0$$

$$E_2 = +\frac{1}{2} g_e \beta H_0$$

y la diferencia energética entre ambos niveles viene dada por:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = g_e \beta H_0 \quad (2.26)$$

Los electrones en el estado más bajo de energía ($m_s = -1/2$) pueden ser excitados al estado más elevado ($m_s = +1/2$) mediante una radiación electromagnética cuya frecuencia, ν_0 , cumpla la condición:

$$h\nu_0 = \Delta E = g_e \beta H_0 \quad (2.27)$$

que se conoce como condición de resonancia. Esta condición de resonancia puede alcanzarse experimentalmente bien sea variando H o variando ν (o ambas). Por razones técnicas, sin embargo, se prefiere mantener constante la frecuencia y variar la intensidad de campo magnético hasta alcanzar la resonancia.

En principio es posible utilizar cualquier combinación de H_0 y ν_0 para observar la resonancia de spin electrónico, siempre que se cumpla la condición:

$$\nu_0/H_0 = g_e \beta/h (= 2.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ gauss}^{-1})$$

En la práctica, sin embargo, la mayoría de los espectrómetros de resonancia de spin electrónico trabajan en el rango de frecuencias que va de 9.000 a 10.000 MHz (correspondiente a una longitud de onda de unos 3 cm), es decir, en la banda X de microondas. Menos comunmente se utilizan las frecuencias $\nu = 2300$ MHz ($\lambda = 1.25$ cm) y $\nu = 3400$ MHz

(≈ 0.80 cm), conocidas como banda K y banda Q respectivamente.

La figura 2.10 muestra una representación esquemática del desdoblamiento de los niveles de spin de un electrón bajo la influencia de un campo magnético externo, así como la señal de resonancia de spin correspondiente a la transición $m_s = -1/2$ $m_s = +1/2$. En la práctica esta señal suele registrarse como la derivada de la intensidad de absorción, A, con respecto a la intensidad de campo, H, y en función de H, es decir, dA/dH frente a H.

2.4.1 Sistemas multielectrónicos

Hasta aquí sólo se consideró la interacción de un electrón aislado con un campo magnético. Sin embargo, los electrones en los átomos (iones) poseen, además del momento magnético de spin, un momento magnético angular; en general estos momentos interaccionan entre sí dando un momento resultante.

Las posibles formas de acoplamiento (interacción) entre los momentos angular y de spin en un átomo --- (ion) plurieletrónico pueden representarse por:

$$\vec{s}_i \vec{s}_k, \quad \vec{l}_i \vec{l}_k, \quad \vec{s}_i \vec{l}_i \quad \text{y} \quad \vec{s}_i \vec{l}_k$$

donde s y l representan los momentos angulares de spin y orbital respectivamente, y los subíndices \underline{i} y \underline{k} re--

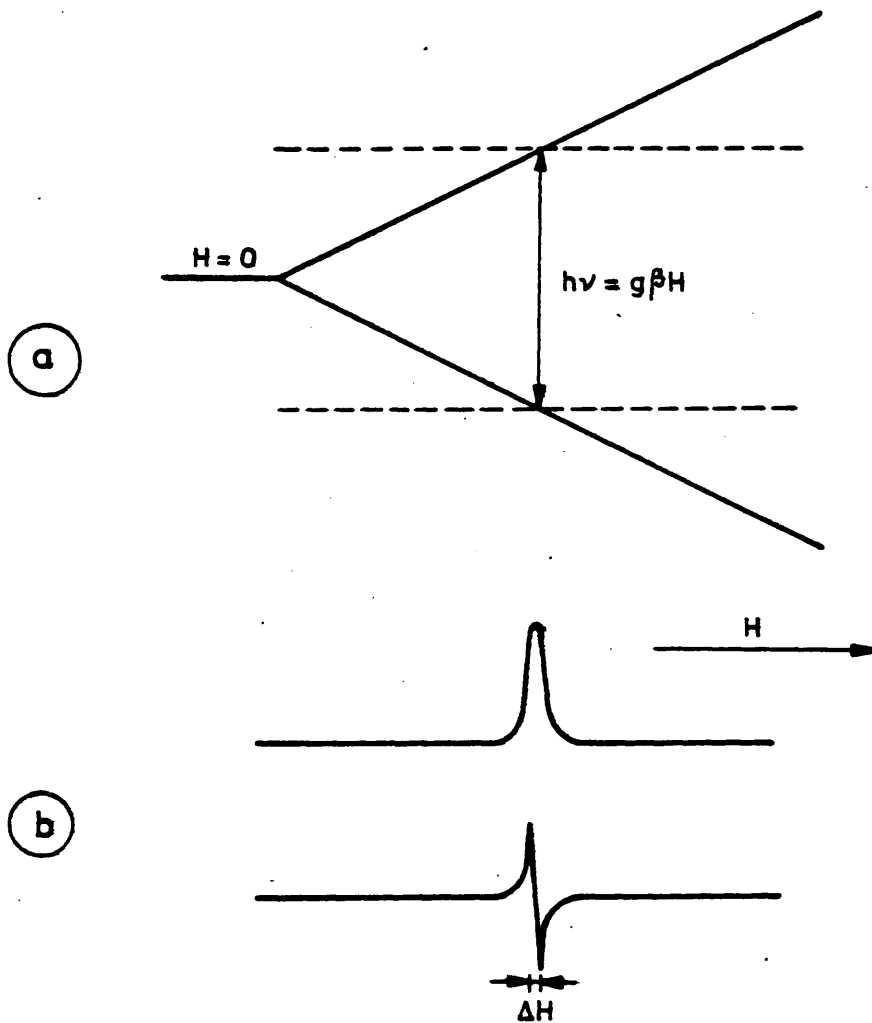


Fig 2.10

- a) Desdoblamiento de los niveles de spin de un electrón bajo la influencia de un campo magnético externo
- b) Señal de ESR y su derivada

presentan electrones diferentes. Los tres primeros acoplamientos se conocen como interacciones spin-spin, órbita-órbita y spin-órbita respectivamente. El cuarto, $\vec{s}_i \vec{l}_k$, es también una forma de acoplamiento spin-órbita, que tiene lugar entre los momentos de spin y orbitales de electrones diferentes, pero en general es demasiado débil para tener consecuencias experimentales.

El momento angular resultante para el átomo o ion dependerá de las magnitudes relativas de las mencionadas interacciones, y cuando éstas son de magnitud comparable la situación resulta muy compleja; no obstante, hay dos situaciones extremas

$$1. \quad \vec{s}_i \vec{s}_k > \vec{l}_i \vec{l}_k > \vec{s}_i \vec{l}_i$$

$$2. \quad \vec{s}_i \vec{l}_i > \vec{s}_i \vec{s}_k > \vec{l}_i \vec{l}_k$$

que se conocen como acoplamiento LS (o Russell-Saunders) y acoplamiento JJ respectivamente.

El acoplamiento LS describe con suficiente aproximación la situación para los iones metálicos de la primera serie de transición y es, por tanto, el único de interés en el presente trabajo. En este acoplamiento los vectores \vec{s} individuales interaccionan entre sí para dar una resultante \vec{S} cuya magnitud es: $|\vec{S}| = (S(S+1))^{1/2} h/2\pi$

De modo análogo, el acoplamiento de vectores \vec{l} produce una resultante, \vec{L} , cuya magnitud viene dada por:

$$|\vec{L}| = (L(L+1))^{1/2} h/2\pi.$$

Para cada valor de S habrá, en general, varios valores posibles de L , cada uno de los cuales corresponde a un estado energético diferente. Cada par de valores L y S definen un "término". El acoplamiento spin-órbita tiene lugar, finalmente, entre los vectores \vec{L} y \vec{S} de cada término, dando una resultante \vec{J} cuyo número cuántico correspondiente, J , puede tomar los valores: $L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$. Los términos se representan convencionalmente por las letras S, P, D, F, G, H, \dots según que L tome el valor de $0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ respectivamente. El conjunto de valores posibles de J para cada término determinado da origen a multipletes en los que cada valor particular de J define una "componente" o "estado" del multiplete. Es usual representar cada estado añadiendo el valor de J como subíndice al símbolo del término, y el valor $2S+1$ como superíndice.

2.4.2 Propiedades magnéticas de los átomos en un campo cristalino

En un campo cristalino la degeneración de los orbitales d queda reducida o, en algunos casos, eliminada. Como consecuencia se reduce, o anula, el momento angular orbital, ya que dicho momento está asociado con la posibilidad de que dos orbitales con la misma energía, y un elec--

trón desapareado, sean interconvertibles por rotación. Así, en un átomo (ion) libre los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ son interconvertibles por rotación alrededor del eje z (conmutan por rotación sobre el eje z) y, análogamente, los orbitales d_{xz} y d_{yz} conmutan por rotación sobre dicho eje. En un campo octaédrico, sin embargo, los orbitales d se dividen en dos grupos degenerados con distinta energía, -- d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (t_{2g}), y $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} (e_g), y la conmutación entre orbitales pertenecientes a distinto grupo ya no es posible; como consecuencia, el momento angular orbital disminuye.

Una condición adicional para la aparición de momento angular debido a rotación de orbitales es que los dos orbitales que conmutan no posean el mismo estado de spin electrónico. Teniendo en cuenta estas condiciones puede deducirse, de acuerdo con la configuración electrónica, que iones de metales de transición tendrán su momento orbital total o parcialmente suprimido y cuales no. La tabla 2.2 presenta los resultados para iones con configuración de alto spin en coordinación tetraédrica y octaédrica. En particular puede observarse que, en el caso del Mn^{2+} (único ion cuyas propiedades magnéticas se estudian en el presente trabajo) no debe esperarse ninguna contribución debida al momento angular orbital.

Tabla 2.2

Existencia de momento angular orbital, en un campo cristalino débil, en función de la configuración electrónica (*)

Nº de electrones d	Término fundamental (ion libre)	Campo octaédrico		Campo tetraédrico	
		t_{2g}^m en	Término fundamental (complejo)	Contribución orbital	t_2^m en T
1	2D	t_{2g}^1	$2T_{2g}$	Si	e^1 2E
2	3F	t_{2g}^2	$3T_{1g}$	Si	e^2 3A ₂
3	4F	t_{2g}^3	$4A_{2g}$	No	e^{2t_1} 4T ₁
4	5D	$t_{2g}^3 e^1$	$5A_{1g}$	No	e^{2t_2} 5T ₂
5	6S	$t_{2g}^3 e^2$	$6A_{1g}$	No	e^{2t_3} 6A ₁
6	5D	$t_{2g}^4 e^1$	$5T_{2g}$	Si	e^{3t_3} 5E
7	4F	$t_{2g}^4 e^2$	$4T_{1g}$	Si	e^{4t_3} 4A ₂
8	3F	$t_{2g}^6 e^2$	$3A_{2g}$	No	e^{4t_4} 3T ₁
9	2D	$t_{2g}^6 e^3$	$2E_g$	No	e^{4t_5} 2T ₂

(*) Para la nomenclatura véase, p.ej., F.A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory Wiley (1963).

2.4.3 Estructura fina

La mayoría de los iones de los metales de --- transición tienen más de un electrón desapareado en su estado fundamental, es decir, $S > 1/2$. Por aplicación de un campo magnético externo, este estado fundamental se desdobra en $2S+1$ niveles energéticos entre los que pueden producirse transiciones electrónicas sin más limitaciones que la impuesta por la regla de selección $\Delta M_S = \pm 1$. En el caso más simple todas estas transiciones tendrían lugar a la misma frecuencia, dando lugar a una línea única en el espectro de resonancia (fig. 2.11a). No obstante, cuando el ion paramagnético se encuentra en presencia de un campo cristalino, es frecuente que se produzca un desdoblamiento de los niveles de spin aún en ausencia de un campo externo. Este fenómeno, conocido como desdoblamiento en campo cero, aparece ilustrado en la figura 2.11b para el caso de un ion spin total $S=3/2$; esta figura muestra como, debido al desdoblamiento en campo cero, las transiciones con $\Delta M_S = \pm 1$ aparecen a distinta frecuencia, o a intensidades de campo diferentes si se emplea una frecuencia fija. El espectro de resonancia correspondiente mostrará, por tanto, varias líneas, a cuyo conjunto se denomina estructura fina del -- espectro.

De acuerdo con el teorema de Kramers, ^(135,136) las interacciones electrostáticas (debidas al campo del --

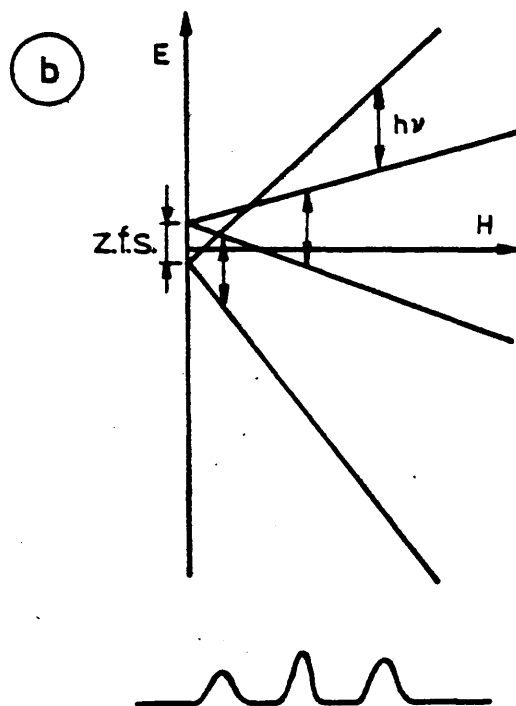
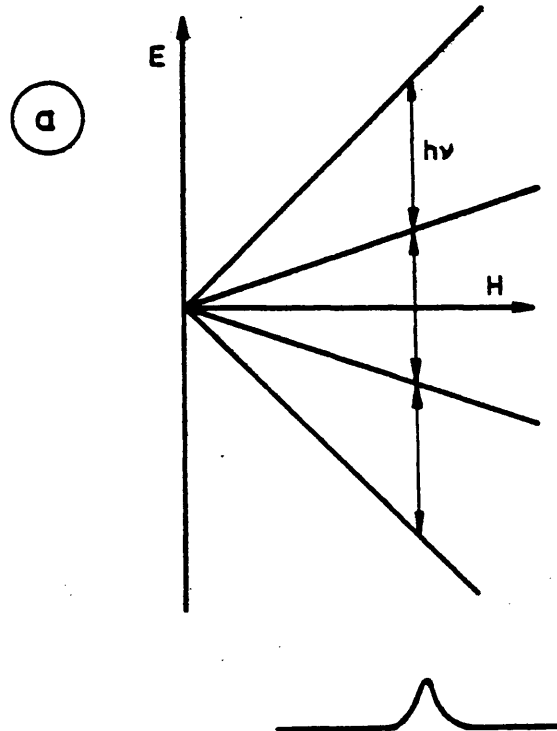


Fig 2.11

Niveles de energía para un sistema con spin $S = 3/2$

a) Sin desdoblamiento a campo cero

b) Con desdoblamiento a campo cero $< h\nu$

,cristal) no pueden destruir completamente la degeneración de un sistema que contenga un número impar de electrones desapareados. En consecuencia, los sistemas con $S=1/2$, $3/2$, $5/2$, etc. siempre serán al menos doblemente degenerados en ausencia de un campo magnético externo, por lo que siempre producirán al menos una transición de resonancia. En sistemas con un número par de electrones desapareados ($S=1,2,3,\dots$), sin embargo, las interacciones electrostáticas pueden destruir completamente la degeneración aún en ausencia de un campo externo. Una consecuencia importante es que, en estos sistemas, puede resultar imposible observar la señal de resonancia de spin. (En general no se observará tal señal en todos los casos en que el desdoblamiento a campo cero sea mayor que el cuanto de energía de la radiación usada).

2.4.4. Estructura hiperfina

Si el núcleo del átomo (ion) paramagnético posee momento magnético aparecerá una interacción entre éste y el momento magnético electrónico. Este efecto puede tratarse teóricamente bien como una interacción entre el momento magnético nuclear y el campo magnético creado en el núcleo por la nube electrónica, o bien en términos de la interacción entre el momento magnético electrónico y el campo magnético creado por el núcleo. (137)

El spin nuclear está caracterizado por un número cuántico I que puede tomar los valores $0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$. En presencia de un campo magnético externo, la componente de \vec{I} en la dirección del campo, M_I , puede tomar $2I+1$ valores observables que corresponden a las posibles orientaciones del momento magnético nuclear con relación al campo externo, y vienen caracterizadas por el número cuántico M_I ($= I, I-1, \dots, -I$). En presencia de un campo magnético intenso los momentos angulares nuclear y electrónico están cuantizados independientemente, y el campo magnético local, \vec{H}_{loc} , creado por el momento magnético nuclear se suma vectorialmente con el campo magnético externo, \vec{H}_{ext} , para dar un campo efectivo, \vec{H}_{ef} , que vale:

$$\vec{H}_{ef} = \vec{H}_{ext} + \vec{H}_{loc}$$

Puesto que existen $2I+1$ valores posibles de M_I , habrá también $2I+1$ valores posibles de \vec{H}_{loc} ; esto significa que, en general, se observarán transiciones de resonancia a $2I+1$ valores distintos del campo magnético externo. Como consecuencia se produce un desdoblamiento de las líneas de resonancia que se conoce con el nombre de estructura hiperfina del espectro.

El caso más sencillo de estructura hiperfina, un átomo o ion para el que $S=1/2, I=1/2, L=0$, está es-

matizado en la figura 2.12. En esta figura puede observarse como cada nivel electrónico ($M_S = \pm 1/2$) se desdobla en dos subniveles ($M_I = \pm 1/2$). Los dos valores del campo magnético externo para los que tiene lugar la transición de resonancia vienen dados por:

$$H_0 = (H'_0 + \frac{A}{2}) = (H'_0 - AM_I)$$

donde $A/2$ es el valor del campo magnético local y H'_0 es el valor del campo externo necesario para producir resonancia cuando $A=0$. La magnitud A , que se mide por la separación entre dos líneas del espectro hiperfino, se conoce con el nombre de constante de desdoblamiento hiperfino.

Hay dos mecanismos fundamentales de interacción magnética entre el núcleo y los electrones desapareados. El primero es, esencialmente, la interacción clásica entre dos dipolos $\vec{\mu}_S$ y $\vec{\mu}_I$ separados por una distancia \vec{r} ; la única matización necesaria es que el momento dipolar del electrón debe calcularse de forma mecano-cuántica, ya que la densidad electrónica está distribuida sobre una región del espacio. Esta interacción tiene un carácter direccional y recibe el nombre de interacción hiperfina anisótropa, o dipolar. El segundo mecanismo comporta una interacción de naturaleza no clásica conocida como interacción de contacto de Fermi, y aparece cuando la probabilidad de en-

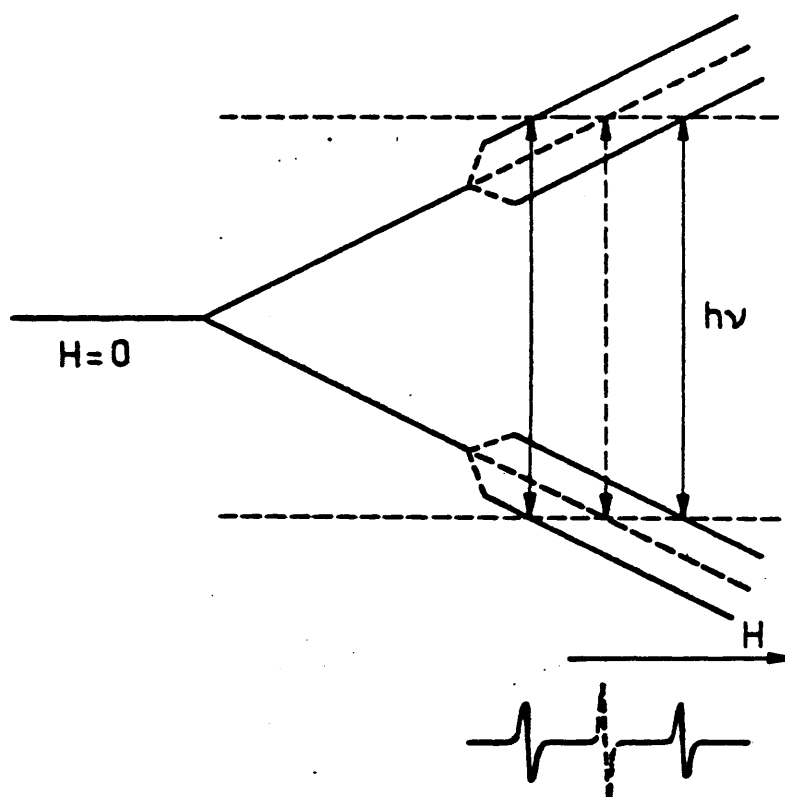


Fig 2.12

Efecto del desdoblamiento hiperfino sobre la absorción de resonancia en un sistema con $S = \frac{1}{2}$, $I = \frac{1}{2}$, $L = 0$

contrar al electrón desapareado en las coordenadas del núcleo no es cero. Puesto que los orbitales p, d y f presentan planos nodales a través del núcleo, solamente los electrones desapareados que ocupan orbitales s producen este tipo de interacción. La interacción de contacto es isótropa, es decir, no depende de la orientación de la especie paramagnética con relación al campo magnético externo.

En la interpretación de espectros de resonancia de spin electrónico resulta de gran interés saber cuando puede esperarse estructura hiperfina y cuando no. En general, todo átomo (ion) paramagnético cuyo núcleo posee momento angular resultante es susceptible de presentar estructura hiperfina en el espectro de resonancia. En cuanto a la existencia de momento angular nuclear cabe indicar que los núcleos con número par de protones y número par de neutrones tienen $I=0$, aquéllos con número impar de protones y número impar de neutrones tienen $I= 1,2,3,\dots$, y finalmente, los núcleos en los que el número de protones es par y el de neutrones impar, o viceversa, tienen $I= 1/2, 3/2, 5/2,\dots$

2.4.5 El tensor g

El factor de desdoblamiento espectroscópico, o factor g, se define mediante la condición de resonancia

$h\nu_0 = g\beta H_0$. Como se indicó en la sección 2.4 este factor toma el valor $g = 2.00232$ para el caso de un electrón libre; no obstante, en el caso de electrones ligados a átomos (iones), el valor de g puede desviarse de 2.00232. Las causas de tal desviación radican, fundamentalmente, en las interacciones magnéticas debidas al momento angular orbital de los electrones desapareados.

El valor de g para un átomo o ion aislado - en el cual es aplicable el acoplamiento Russell-Saunders - viene dado por la expresión:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.28)$$

Sin embargo, cuando el átomo se encuentra situado en un entorno cristalino, las interacciones electrostáticas pueden ocasionar la reducción, o supresión, de la degeneración orbital con la perturbación consiguiente del acoplamiento spin-órbita; en este caso g puede derivarse considerablemente del valor dado por la expresión 2.28.

Como regla general, cuanto mayor sea el valor hipotético del momento angular orbital, \vec{L} , más se desviará g del valor 2.00232. El signo de esta desviación depende del signo de ζ (constante de acoplamiento spin-órbita) en el Hamiltoniano⁽¹³⁸⁾

$$H_{\text{spin-órbita}} = \zeta \hat{L} \hat{S}$$

Los iones que no poseen degeneración orbital en su estado fundamental, tales como $\text{Fe}^{3+} ({}^6S_{5/2})$ y $\text{Mn}^{2+} ({}^6S_{5/2})$, presentan valores de g muy próximos al del electrón libre.

En general el valor de g varía con la orientación del campo del cristal con relación al campo magnético externo. Esta anisotropía del factor g puede resumirse mediante un tensor de segundo orden que, en un sistema cartesiano generalizado, toma la forma

$$g = \begin{vmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{vmatrix}$$

En la mayoría de los casos, sin embargo, el tensor g es simétrico ($g_{ik} = g_{ki}$) y por tanto existe un sistema de --- ejes principales que permiten su diagonalización; es decir, un sistema de ejes para los cuales

$$d_g = \begin{vmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{vmatrix}$$

Los elementos de d_g reciben el nombre de valores principales del tensor g . Si los tres ejes X, Y, Z son equivalentes, como en el caso de un octaedro, tetraedro, o cubo, -- $g_{XX} = g_{YY} = g_{ZZ}$, y el factor g resulta isótropo.

En el caso de un cristal que presente un eje único de simetría ternaria o superior (eje Z), los ejes X e Y resultan equivalentes, por lo que $g_{XX} = g_{YY} \neq g_{ZZ}$. En tal caso es frecuente designar al factor g en la dirección paralela al eje de simetría como g_{\parallel} (es decir, $g_{\parallel} \equiv g_{ZZ}$), y el valor de g en la dirección perpendicular al eje de simetría recibe el nombre de g_{\perp} ($g_{\perp} \equiv g_{XX} = g_{YY}$).

2.4.6 El Hamiltoniano de spin

El Hamiltoniano de spin representa la expresión matemática de las diferentes interacciones que existen en un ion paramagnético. Para el caso de un ion situado en un campo con simetría axial este Hamiltoniano toma la forma (138)

$$\begin{aligned}
 H = & D \left[S_z^2 - (1/3)S(S+1) \right] + g_{\parallel} \cdot H_z S_z + \\
 & + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} \cdot S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + \\
 & + Q' \left[I_z^2 - (1/3)I(I+1) \right] - \gamma \beta_N H I
 \end{aligned} \tag{2.29}$$

El primer sumando describe el desdoblamiento en campo cero; los dos sumandos siguientes (que contienen g_{\parallel} y g_{\perp} respectivamente) describen el efecto del campo magnético externo sobre la multiplicidad de spin que permanece después del desdoblamiento a campo cero; los términos en A_{\parallel} y A_{\perp} dan cuenta de la interacción hiperfina paralela y perpendicular al eje principal, y el término en Q' mide los efectos (generalmente pequeños) debidos a interacción cuadrupolar. El último término toma en cuenta el hecho de que el momento magnético nuclear puede interaccionar directamente con el campo externo; γ es la relación giromagnética nuclear y β_N es el magneton nuclear de Bohr. En la práctica la contribución debida a este término suele ser despreciable.

La formulación del Hamiltoniano de spin permite describir el espectro de resonancia de spin electrónico en términos de un número reducido de constantes o parámetros. Una vez que los valores de estos parámetros han sido determinados (a partir de los resultados experimentales) es posible deducir la configuración electrónica, y los estados de energía, de la especie paramagnética cuyo espectro se analiza.

2.4.7 Fenómenos de relajación y ancho de banda

El exceso de población electrónica del nivel de baja energía ($M_S = -1/2$) sobre el de alta energía ($M_S = +1/2$) es muy pequeño. A la temperatura de 300 K, bajo un campo magnético de 3000 gauss, la relación $n_{+1/2}/n_{-1/2}$ es 0.9986 (para una especie con $g=2$)⁽¹³⁹⁾, por tanto, el exceso de población en el estado fundamental es sólo de 0.07 %; aún así, el fenómeno de resonancia de spin electrónico depende enteramente de esta pequeña diferencia. A priori, la probabilidad de que ocurra una transición desde el nivel de baja energía al de alta energía es igual a la de la transición inversa; por tanto, si el sistema de electrones desapareados estuviese completamente aislado del entorno los dos niveles alcanzarían rápidamente igual población y la absorción cesaría. Es evidente entonces que tiene que haber mecanismos por los que la energía absorbida en la transición electrónica pueda ser disipada (permitiendo el retorno del electrón al nivel de más baja energía). Estos mecanismos involucran la interacción del sistema electrónico con el entorno y reciben el nombre de fenómenos de relajación. Dos son los procesos posibles: relajación spin-red, y relajación spin-spin.

a) Relajación spin-red

El proceso de relajación spin-red implica la interacción del sistema de spines (especies con electrones desapareados) con el entorno, que recibe el nombre de "red" independientemente de que se trate de un material cristalino, amorfo, o en estado fluido. La transferencia de energía desde el sistema de spines a la red puede hacerse bien por un mecanismo directo, o bien por un mecanismo indirecto. En el proceso directo la relajación tiene lugar por transferencia de energía desde un electrón en estado de alto spin a un modo de vibración de la red (el electrón y el fonón deben tener aproximadamente la misma energía). En el mecanismo indirecto (también conocido como proceso Raman) tiene lugar la dispersión inelástica de un fonón durante el proceso de inversión de spin, correspondiendo la diferencia de energía entre el fonón incidente y el dispersado a la diferencia de energías entre los dos estados de spin $M_S = +1/2$ y $M_S = -1/2$.

La relajación spin-red viene caracterizada por un tiempo de relajación, T_1 , que se define como el tiempo necesario para que el sistema de spines pierda $1/e$ de su energía de exceso. Este tiempo de relajación depende directamente de la temperatura. Cuando la relajación tiene lugar por el proceso directo

$$T_1 \propto 1/H^2 T$$

donde H es la intensidad de campo magnético y T la temperatura absoluta.⁽¹⁴⁰⁾ En el proceso indirecto la dependencia entre el tiempo de relajación y la temperatura viene dada por

$$T_1 \propto 1/T^7$$

cuando $T < \theta$, y por

$$T_1 \propto 1/T^2$$

cuando $T > \theta$, donde θ es la temperatura de Debye.⁽¹⁴¹⁾ En la práctica el proceso directo sólo adquiere importancia a temperaturas muy bajas ($T < 4K$).

b) Relajación spin-spin

La relajación spin-spin tiene lugar por interacción entre los electrones desapareados y los dipolos magnéticos que pueda haber en su entorno. Estas interacciones no disipan energía y, por tanto, no contribuyen directamente al retorno del sistema de spines a su estado de equilibrio. No obstante, la interacción magnética contribuye a extender sobre toda la red las perturbaciones -

locales del equilibrio, facilitando así la transferencia - de energía desde el sistema de spines a la red. En otras - palabras, la interacción spin-spin facilita enormemente -- los procesos de relajación spin-red

La posible existencia de este mecanismo de - relajación depende, de modo crítico, de la concentración - de dipolos magnéticos y de su distribución más o menos ho- mogénea. Puesto que el campo de un dipolo decrece con el - cubo de la distancia, está claro que la interacción spin-- spin puede eliminarse mediante dilución de la especie para- magnética en una matriz diamagnética. Este es un método -- muy eficaz para aumentar el tiempo de relajación spin-spin, tiempo que, generalmente, se designa con el símbolo T_2 .

El tiempo de relajación tiene una influencia directa en el ancho de banda de la señal de resonancia ob- servada. El límite mínimo de este ancho de banda viene de- terminado, en última instancia, por el principio de incer- tidumbre de Heisenberg. En virtud de la existencia de un - período de vida, Δt , finito para un estado de spin, la ener- gía de ese estado cubrirá un rango, ΔE , en el espectro de _ energías dado por

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h/2\pi$$

Sustituyendo ΔE por $h\nu$, se encuentra que la incertidumbre

en la frecuencia de resonancia corresponde a un semiancho de banda de

$$\Delta\nu > \frac{1}{2} \pi (\Delta t)^{-1}$$

o, en términos del campo magnético

$$\Delta H > \frac{h}{2\pi g\beta} \frac{1}{\Delta t}$$

donde $\frac{1}{\Delta t} \approx \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}$, siendo T_1 y T_2 los tiempos de relajación discutidos anteriormente.

Si las interacciones son débiles los tiempos de relajación resultan largos y se obtienen bandas estrechas en el espectro de resonancia; de modo recíproco, la existencia de interacciones fuertes conduce a tiempos de relajación cortos y bandas anchas. En principio, el tiempo de relajación total puede estar controlado tanto por T_1 como por T_2 ; en la práctica, sin embargo, suele ser posible disminuir la temperatura (aumentando así T_1) hasta que el ancho de banda venga controlado, de modo casi exclusivo, por T_2 .

Cabe añadir que a medida que aumenta el ancho de banda se pierde definición en el espectro, lo que limita de modo considerable la información obtenible. Finalmente, un ancho de banda muy grande, puede causar la imposibilidad de observar la señal de resonancia.

3. METODOS Y RESULTADOS

3.1 Sistema MnO-CaO

Las muestras de óxidos mixtos MnO-CaO se prepararon por tratamiento térmico a vacío de coprecipitados de carbonatos de calcio y manganeso (II). Las razones para la elección de este método (en vez de una técnica de impregnación similar a la utilizada para el sistema CoO-MgO), fueron fundamentalmente las siguientes: i) el Mn^{2+} - pasa fácilmente a estados de oxidación superiores; por -- tanto no es deseable la presencia de aniones muy oxidantes (NO_3^-), ii) Cuando se coprecipitan los carbonatos de manganesio(II) y de calcio se forma una disolución sólida rhodochrosita-calcita,⁽¹⁴²⁾ produciéndose así un mezclado a escala atómica de los dos iones metálicos que debe facilitar la ulterior formación de disoluciones sólidas entre los óxidos respectivos.

3.1.1 Nomenclatura

Las muestras de óxidos mixtos MnO-CaO se designaron con las siglas CMX, donde X representa el contenido nominal en manganeso expresado en mol % Mn.

3.1.2 Preparación de los carbonatos (precursores)

En primer lugar se prepararon disoluciones 0.2 M de Mn -- (NO_3)₂ y Ca(NO_3)₂ atacando respectivamente manganeso me--

tal y carbonato cálcico (ambos 'Specpure') con ácido nítrico 'Aristar' y diluyendo después convenientemente con agua destilada. Estas disoluciones se utilizaron después en la preparación de todas las muestras.

A partir de mezclas de las disoluciones de nitratos, en la proporción conveniente, se prepararon los coprecipitados de carbonato añadiendo dichas mezclas, gota a gota, sobre un exceso de disolución 0.5 M de carbonato amónico 'Analar', mientras se agitaba vigorosamente. Antes de la precipitación, y durante ella, se pasó una corriente de nitrógeno a través de las disoluciones para purgarlas de oxígeno disuelto. El carbonato precipitado se filtró y lavó hasta desaparición de toda traza de amonio y nitrato; durante esta operación el precipitado ha sido protegido del aire mediante una capa de dióxido de carbono. A continuación se dejó secar el precipitado en un desecador a vacío (temperatura ambiente).

Los carbonatos de manganeso y calcio puros se prepararon de forma análoga. En el caso del carbonato de calcio, sin embargo, no fue necesario tomar precauciones para evitar el contacto con la atmósfera.

La pureza nominal, y la firma proveedora, de los materiales de partida aparecen referidas en la tabla 3.1.

Tabla 3.1

Reactivos utilizados en la preparación de las
muestras

Material	Firma suministradora	Impurezas (ppm)
Manganeso metal	Johnson y Matthey	Magnesio 70
		Calcio 20
		Hierro 1
		Silicio 1
		Estaño < 1
		Aluminio < 1
		Cobre < 1
Carbonato cálcico	Johnson y Matthey	Estroncio 3
		Magnesio 2
		Indio 2
		Hierro 1
		Bario < 1
		Cobre < 1
Acido nítrico	BDH Chemicals	Calcio 0.5
		Magnesio 0.5
		Estroncio 0.5
		Sodio 0.5
		Hierro 0.2
Carbonato amónico	BDH Chemicals	Calcio 20
		Magnesio 20
		Sodio 100
		Potasio 50
		Hierro 1
		Metales- pesados 1

3.1.3 Preparacion de las disoluciones sólidas

Las disoluciones sólidas $MnO-CaO$ se prepararon mediante tratamiento térmico a vacío de los correspondientes coprecipitados de carbonato. Debido a la gran reactividad del óxido de calcio finamente dividido se consideró necesario evitar la exposición de las muestras a la atmósfera. A este fin se diseñó una celda^(*) que permitiese llevar a cabo la descomposición de los carbonatos bajo vacío dinámico y transferir a continuación los óxidos resultantes a portamuestras adecuados para su sellado al soplete (bajo vacío). Como puede observarse en la lámina I, estos portamuestras comprenden dos tubos capilares para rayos X, un tubo para resonancia de spin electrónico, y un pequeño bulbo para almacenar el resto de la muestra.

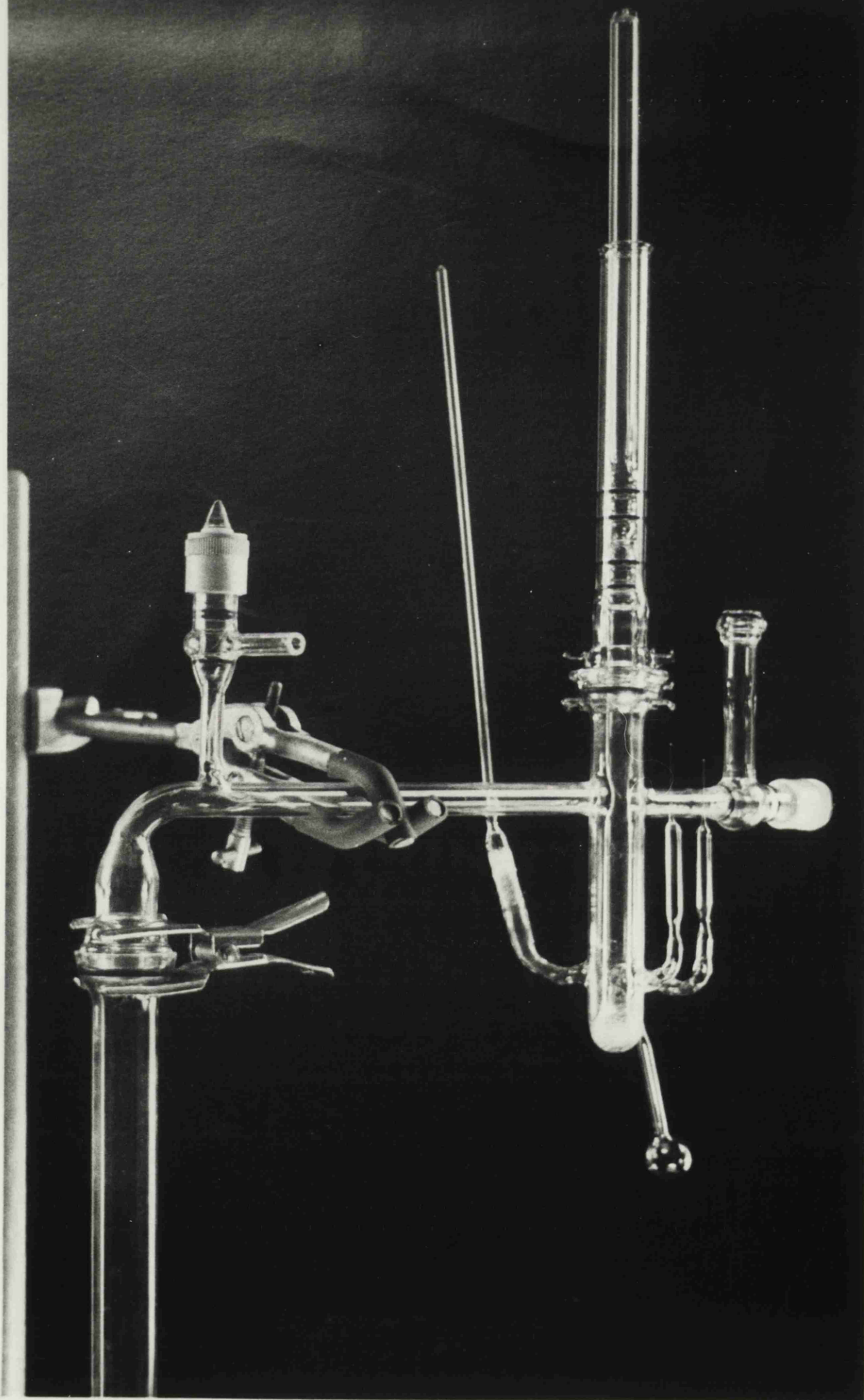
El procedimiento para preparar las disoluciones sólidas es como sigue:

1. Se pone una pequeña cantidad (alrededor de 1 g) de carbonato precursor en un crisol de platino y se coloca en el tubo de cuarzo de la celda.
2. Se acopla la celda a la línea de vacío y se desgasifica la muestra a temperatura -

(*) El autor desea expresar su gratitud a Mr. M.R. Lock - por la construcción de la celda de vacío a que se hace referencia

LAMINA I

- 1 Tubo de cuarzo**
- 2 Juntas sin grasa**
- 3 Llaves sin grasa**
- 4 Mortero**
- 5 Tubos para rayos X**
- 6 Tubo de muestra**
- 7 Tubo para ESR**
- 8 Junta deslizante de vacío**
- 9 A la línea de vacío**



ambiente durante unas 3 horas.

3. Se coloca un horno eléctrico^(*) alrededor del tubo de muestra y se eleva la temperatura (muy lentamente) hasta 573 K, a cuya temperatura se mantiene durante 3 horas.
4. Se eleva lentamente la temperatura hasta 873 K y se mantiene durante 12 horas. En este período se completa la descomposición de los carbonatos.
5. La temperatura se eleva ahora rápidamente hasta 1273 K y se mantiene durante 15 horas.
6. Se flamea la celda con un mechero Bunsen, se aísla de la línea de vacío y se retira del horno.
7. Se transfiere la muestra, previa molienda si es necesario, a los capilares de rayos X, el tubo de resonancia de spin, y el bulbo de reserva.
8. Se sellan al soplete todos los tubos de muestra.

(*) Se usó un horno Gallenkamp controlado por una unidad electrónica Skil 59C/S125 (termopar de platino-platino rodio 13%)

Durante las operaciones 2-6 se mantuvo en la celda un vacío dinámico proporcionado por una difusora de mercurio. La línea de vacío disponía de dos trampas de nitrógeno líquido entre la difusora y la celda de vacío; de estas dos trampas, la más próxima a la celda no se enfrió hasta que la etapa 4 estuvo completa. Durante la etapa 5 se tuvo cuidado de observar el grado de vacío, usando para ello un medidor de ionización. Este vacío fué en todos los casos del orden de 10^{-6} torr.

Los óxidos puros de calcio y manganeso (II) fueron preparados por el mismo procedimiento, a partir de CaCO_3 y MnCO_3 respectivamente. Los óxidos mixtos obtenidos presentaban una gama de colores que iba cambiando gradualmente desde el blanco (CaO) al rosa pálido, gris verdoso, verde, y finalmente verde oliva (MnO), a medida que crecía la concentración de manganeso.

Bajo las condiciones finales de calcinación, 1273 K y $\sim 10^{-6}$ torr, el óxido de manganeso más estable es el MnO , como muestra el diagrama de fases de la figura 3.1. Es importante, no obstante, asegurarse de que la descomposición de los carbonatos sea completa antes de la elevación final de temperatura. De no ser así, el oxígeno liberado en la descomposición del CO_2 puede oxidar parte del Mn^{2+} a Mn^{3+} , con formación de la nueva fase estable CaMn_2O_4 .

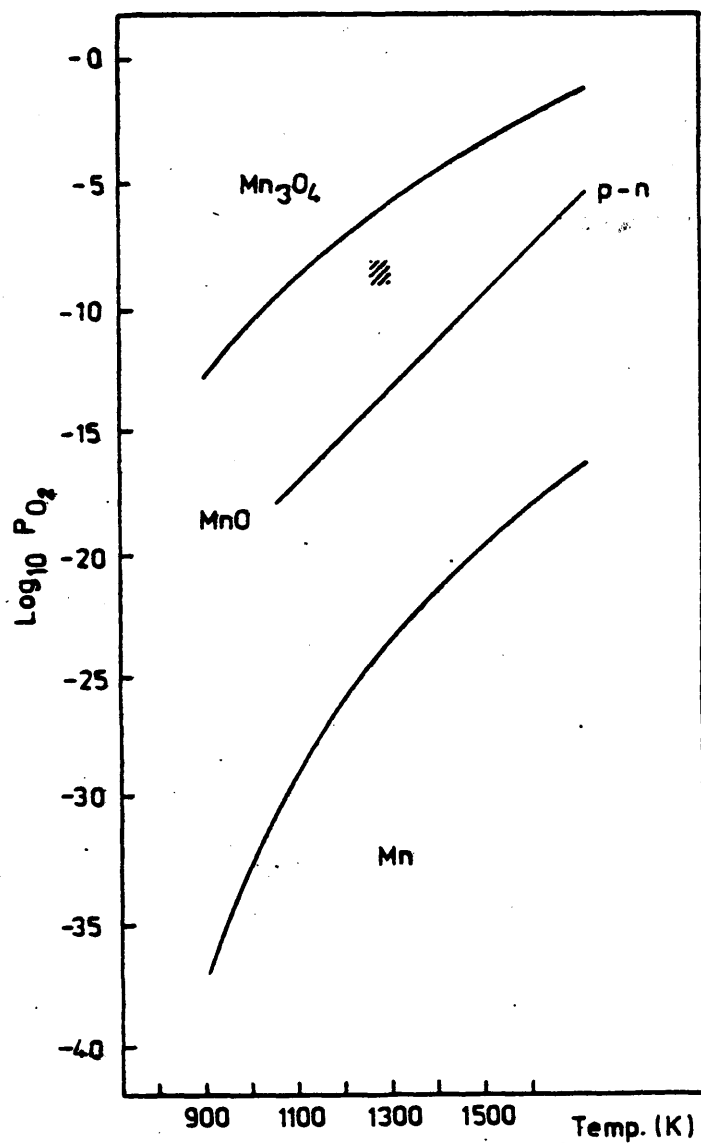


Fig 3.1

Diagrama de fases (presión de oxígeno frente a temperatura)
para el óxido de manganeso.

( Zona en la que fueron preparados los especímenes MnO - CaO)

3.1.4 Parámetros reticulares

El parámetro de red de cada muestra $\text{MnO}-\text{CaO}$ se determinó por difracción de rayos X usando el método de Debye-Scherrer. Como queda dicho en la sección 3.1.3, las muestras se sellaron a vacío en tubos capilares. Estos tubos, de aproximadamente 0.4 mm de diámetro y paredes delgadas, habían sido estirados en vidrio pyrex. Las exposiciones se hicieron con la película montada en posición asimétrica, y con radiación $\text{CuK}\alpha$ filtrada por níquel. Todos los diagramas Debye-Scherrer (excepto el correspondiente al óxido de calcio puro) presentaron líneas de difracción muy finas (Lámina II), que pudieron asignarse en su totalidad a una fase cristalina única con estructura tipo cloruro sódico.

De cada muestra se obtuvieron dos diagramas Debye-Scherrer, cuyas líneas de difracción fueron leídas varias veces y los resultados promediados. Finalmente se hizo uso de la extrapolación de Nelson-Riley para calcular el parámetro reticular, a_0 , de cada muestra, a partir de las reflexiones de ángulo elevado ($45^\circ < \theta < 80^\circ$). En la tabla 3.2 se presentan los valores obtenidos, y en la figura 3.2 se muestran algunas gráficas típicas de extrapolación Nelson-Riley. El límite máximo de error en los valores de a_0 se estimó en $\pm 2 \times 10^{-4} \text{ \AA}$, con excepción -

LAMINA II

- 1 CaO**
- 2 CM 1**
- 3 CM 5**
- 4 CM 10**
- 5 CM 25**
- 6 CM 75**
- 7 CM 85**
- 8 MnO**

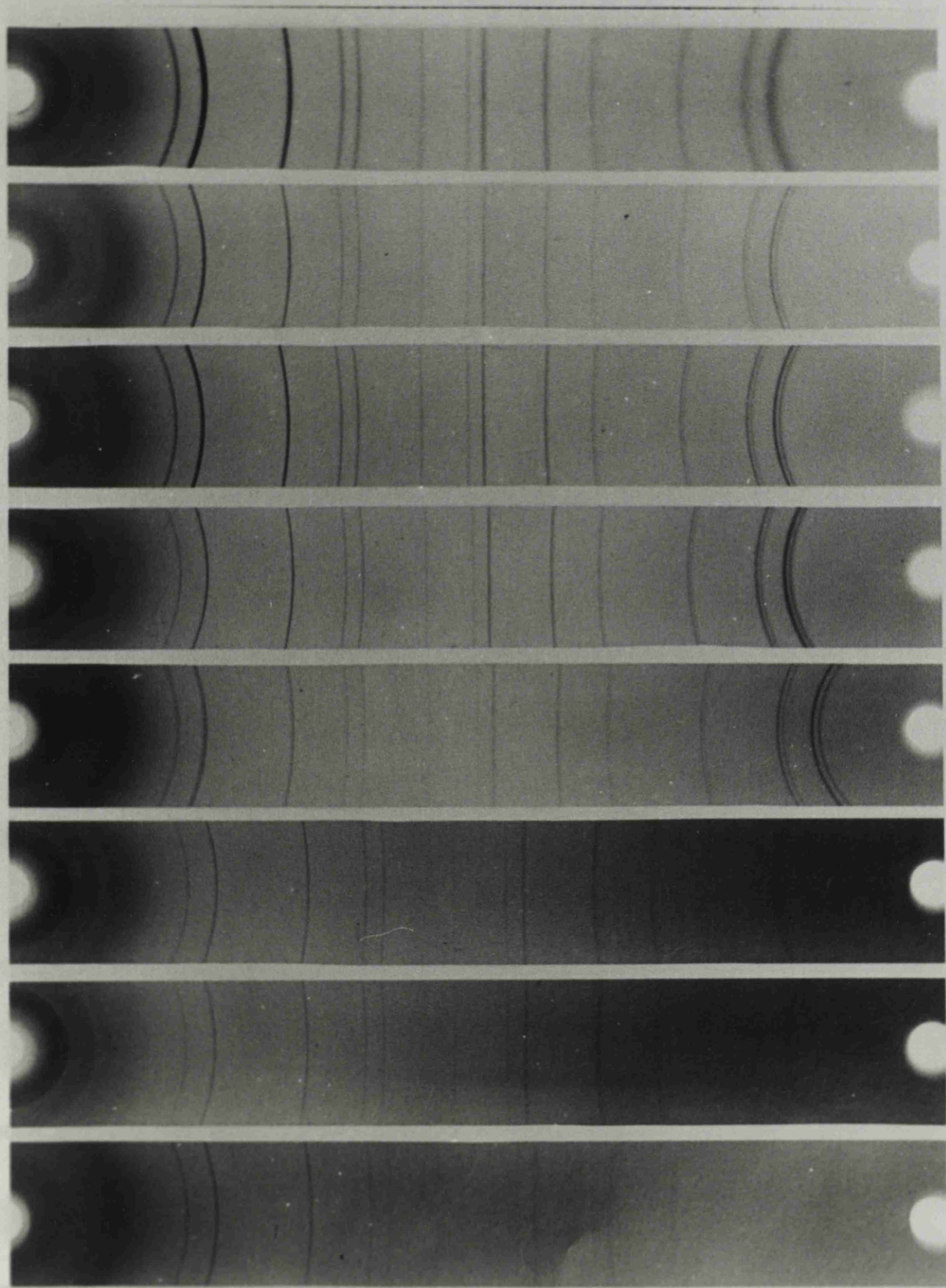


Tabla 3.2

Parámetros reticulares de las disoluciones sólidas

MnO - CaO(*)

Muestra	At. % Mn	a_o (Å)
CaO	0.00	4.810
CM 0.025	0.025	4.8097
CM 0.5	0.5	4.8086
CM 1	1.00	4.8062
CM 3	2.91	4.8007
CM 5	4.76	4.7949
CM 10	9.09	4.7795
CM 25	25.00	4.7200
CM 25 AT	25.00	4.7201
CM 50	50.00	4.6234
CM 65	65.00	4.5607
CM 65 AT	65.00	4.5606
CM 75	75.00	4.5301
CM 75 AT	75.00	4.5301
CM 85	85.00	4.4955
MnO	100.00	4.4449

(*) Se añaden las siglas AT a las muestras preparadas a 1523 K. Las demás muestras han sido todas preparadas a 1273 K.

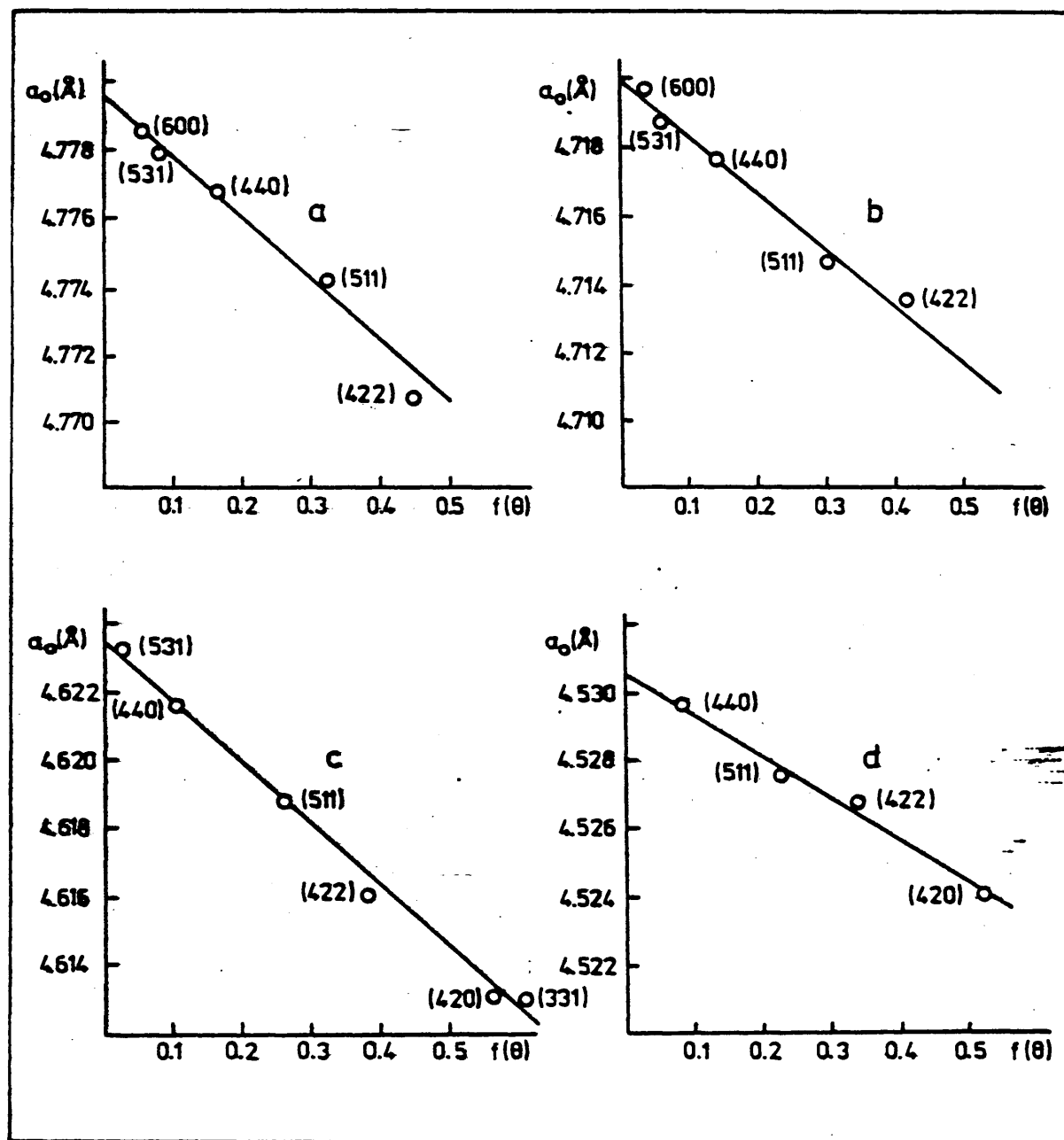


Fig 3.2

Gráficas representativas de la extrapolación de Nelson-Riley
a) CM 10, b) CM 25, c) CM 50, d) CM 75

de la muestra de CaO puro para la que, debido al considerable ancho de banda que presentan las reflexiones de ángulo elevado, no pudo calcularse el parámetro reticular con una precisión comparable a la de los valores obtenidos para las demás muestras.

Sobre los óxidos obtenidos no se realizó análisis químico. No obstante, dada la reducida solubilidad de los carbonatos de calcio y manganeso, pueden admitirse que la precipitación fue cuantitativa. Por otra parte no hay razones para esperar pérdidas significativas de ninguno de los dos óxidos durante el tratamiento térmico. Los valores de $[\text{Mn}]$ que aparecen en la tabla 3.2 son los que corresponden a la mezcla inicial de las disoluciones de nitratos.

En la figura 3.3 se muestra una representación gráfica de la variación del parámetro reticular, a_0 , con la concentración de manganeso. Puede observarse que esta variación es aproximadamente lineal para $[\text{Mn}] < 50\%$. Sin embargo, aparece una desviación negativa significativa para $[\text{Mn}] > 50\%$. Esta es precisamente la conducta que cabría esperar en el caso de que no todo el óxido de calcio entrase en disolución sólida. Aunque es cierto que los diagramas Debye-Scherrer de estas muestras no presentaban ninguna línea adicional (aún después de 24 horas de

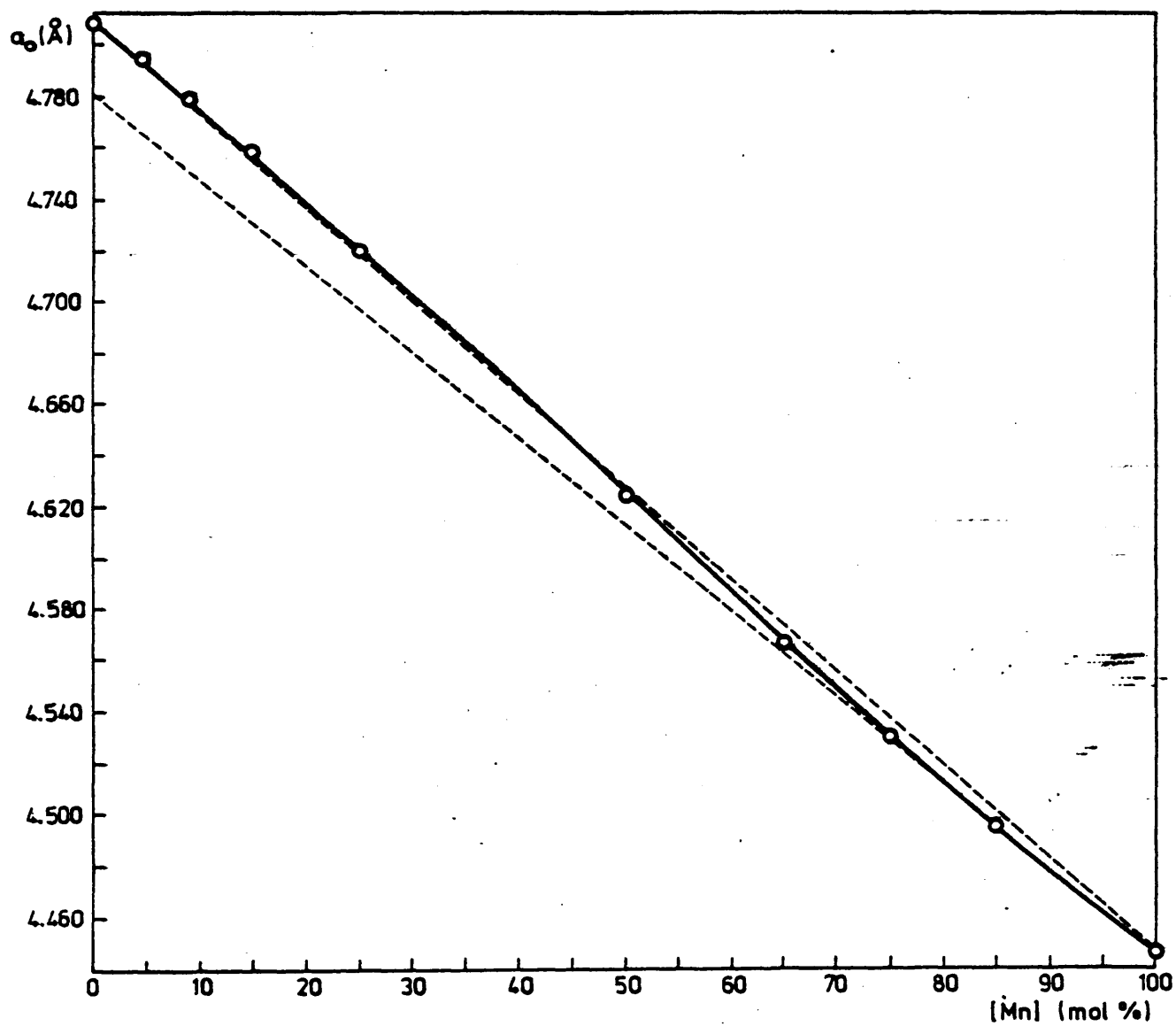


Fig 3.3

Parámetros de red frente a la composición de las muestras MnO - CaO

120

exposición), hay que hacer constar que cantidades muy pequeñas de CaO podrían haber escapado a la detección por rayos X. Para arrojar luz sobre este punto se decidió preparar especímenes de CM 25, CM 65 y CM 75, a temperatura superior (1523 K, en vez de 1273 K) para ver si los parámetros reticulares mostraban alguna dependencia con la temperatura de preparación. El resultado fué que estos tres especímenes (señalados con las letras AT en la tabla 3.2) mostraron los mismos valores de a_0 que las muestras correspondientes preparadas a 1273 K. Debe añadirse que las muestras preparadas a 1523 K fueron enfriadas en una mezcla de agua y hielo, mientras que las demás habían sido dejadas enfriar al aire.

3.1.5 Resonancia de spin electrónico

a) Espectro ESR de los iones Mn^{2+}

Si el Mn^{2+} tuviese un estado fundamental $^6S_{5/2}$ puro, su espectro de resonancia de spin sería muy simple; en efecto, el sexteto no tendría más desdoblamiento que el provocado por interacción Zeeman, y el espectro ESR mostraría una línea única centrada sobre el valor $g = 2.00232$. Aunque el manganeso tiene un spin nuclear $I = 5/2$ no debería esperarse, en principio ninguna estruc

tura hiperfina de la línea de resonancia, puesto que la configuración d^5 tiene simetría esférica, y los orbitales d tienen planos nodales a través del núcleo.

En la práctica, sin embargo, el espectro ESR del Mn^{2+} es bastante complejo y presenta, en general, estructuras fina e hiperfina. El acoplamiento spin-órbita produce una ligera relajación del acoplamiento LS, ⁽¹⁴³⁾ e_- introduce una pequeña contribución del estado excitado -- $4p_{5/2}$, que a su vez tiene una contribución del $2d_{5/2}$, en el estado fundamental $6s_{5/2}$. Puesto que un campo octaédrico puede desdoblar el nivel $2d$, la interacción spin-órbita trae como consecuencia el desdoblamiento a campo cero del estado $6s_{5/2}$ en tres dobletes de Kramers, como se muestra en la figura 3.4. Esta figura muestra, asimismo, un desdoblamiento hiperfino de las líneas de la estructura fina. La aparición de estructura hiperfina puede deberse bien a polarización de intercambio, ⁽¹⁴⁴⁾ o bien a una mezcla, aunque en pequeña proporción, de la configuración $3s^2 3p^6 d^5$ con otra en la que un electrón $3s$ haya sido promovido a un orbital $4s$. ^(145,146)

Como puede apreciarse en la figura 3.4, la degeneración debida al spin electrónica, $S=5/2$, y nuclear, $I=5/2$, produce un total de 36 niveles de energía. Por aplicación de las reglas de selección: $\Delta m_s = +1$, $\Delta m_I = 0$, se obtienen 30 transiciones permitidas entre los distintos niveles energé

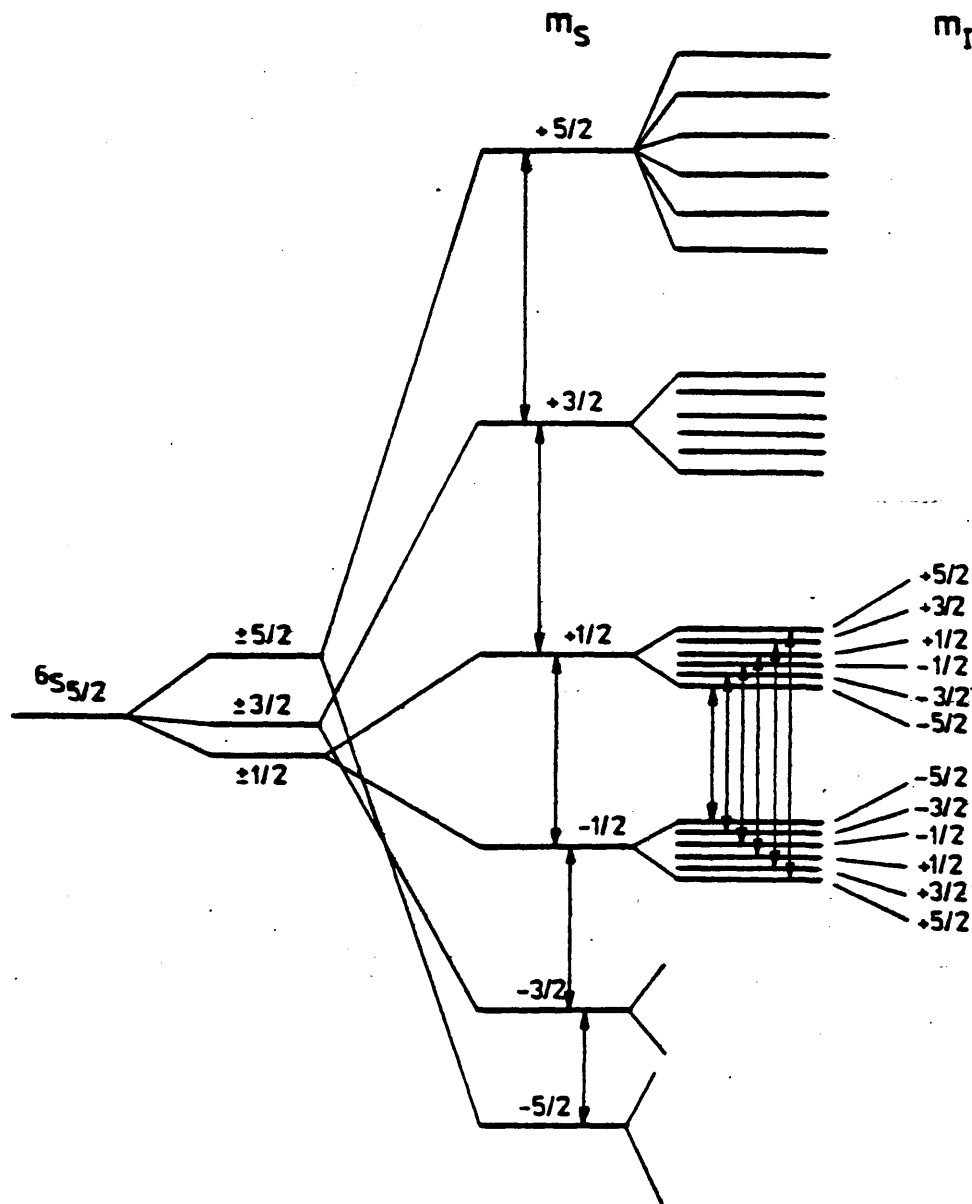


Fig 3.4

Niveles de energía para el ión Mn^{2+} en un campo octaédrico. Se muestran las cinco transiciones $\Delta m = \pm 1$, así como las transiciones hiperfinas $\Delta m_I = 0$ para la transición $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$

ticos. La energía de estas transiciones viene dada por:⁽¹⁴⁷⁾

$$\Delta E = g\beta H + aD(\cos^2\theta - \frac{1}{2} \sin^2\theta) + bA + \frac{cA^2}{g\beta H + dA} \quad (3.1)$$

donde a, b, y c son parámetros que pueden tomar combinaciones particulares de valores discretos,⁽¹⁴⁷⁾ y θ es el ángulo que forma el eje z del cristal con la dirección del campo magnético aplicado. (Las demás letras tienen el mismo significado que en la sección 2.4). El parámetro a toma el valor cero para las seis transiciones $m_s = -1/2 \rightarrow m_s = +1/2$, como consecuencia estas seis transiciones no presentan dependencia angular, y el espectro correspondiente es básicamente isótropo. Este es un requerimiento importante para que se pueda observar el espectro ESR en un material policristalino orientado al azar con relación al campo magnético externo. Las 24 transiciones restantes presentan dependencia angular ($a \neq 0$), y no suelen ser observables en materiales policristalinos.

b) Espectrómetro

El espectrómetro usado fué un Varian E-3 trabajando en la banda X (9.53 GHz), con una modulación de 100 KHz. El campo magnético se controló con una unidad Varian conectada a un sensor por efecto Hall.

Todos los espectros se tomaron a temperatura ambiente, usando como portamuestras tubos de sílice (Spectrosil') de 2 mm de diámetro interno.

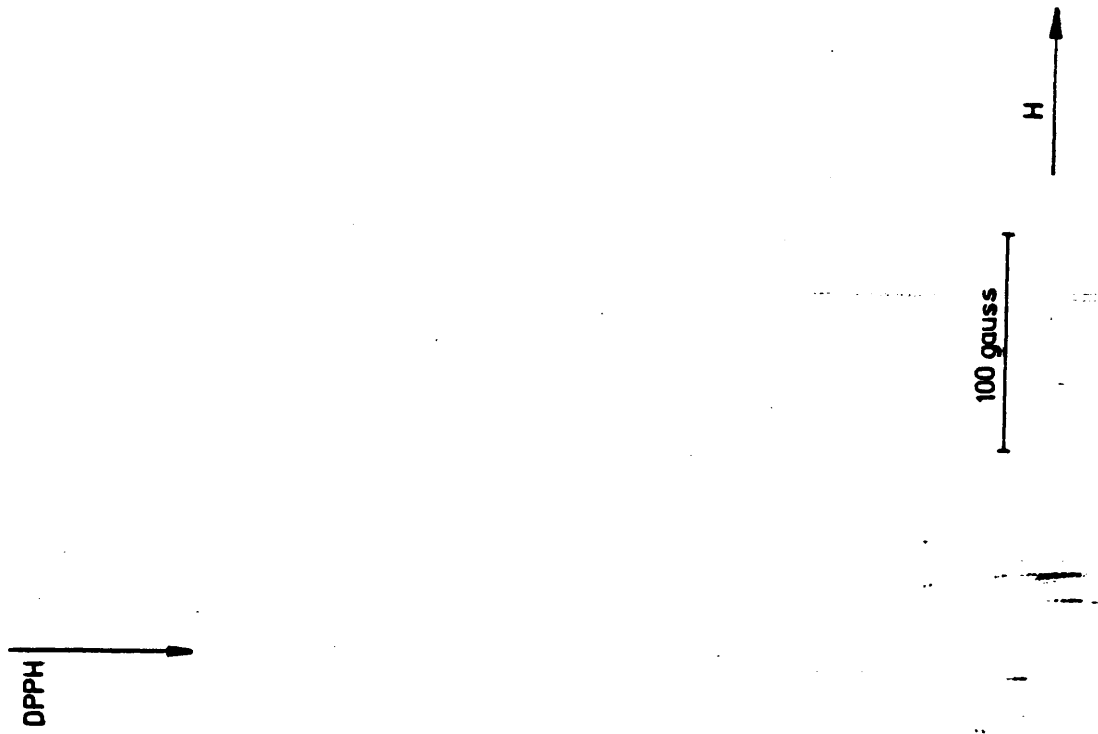
c) Determinación del parámetro g y del ancho de banda

Para la determinación precisa del valor de g se utilizó como patrón interno el radical libre difenil-picril-hidracilo (DPPH). El espectro de este radical libre se tomó simultáneamente con el de cada muestra. A partir del valor conocido de g para el DPPH -- (148,149), $g_{ref} = 2.0036$, se calculó el valor de g para cada muestra. El ancho de banda se midió como la distancia en gauss entre el máximo y el mínimo de cada línea de resonancia (Derivada del espectro de absorción).

d) Espectro ESR de las disoluciones sólidas - MnO-CaO

En las figuras 3.5 - 3.13 se presentan los espectros de resonancia de spin de las muestras MnO-CaO diluídas en manganeso. La mayoría de los espectros -- fueron tomados a temperatura ambiente y con la muestra bajo vacío. Sin embargo, a fin de estudiar el efecto que la exposición de las muestras al aire podría tener sobre el

Fig 3.5
Espectro ESR del CM 0.01
(en vacfo)



DPPH

Fig 3.6
Espectro ESR del CM 0.01
(en aire)

100 gauss

H

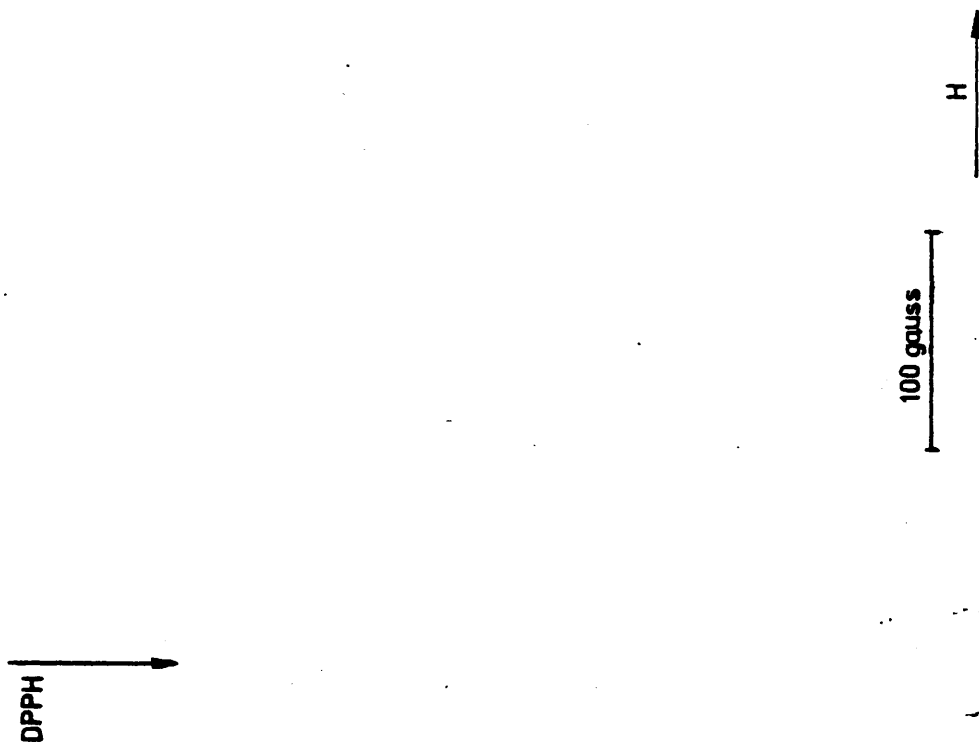


Fig 3.7
Espectro ESR del CM 0.01
(en vacío)
Muestra preparada a 1523 K

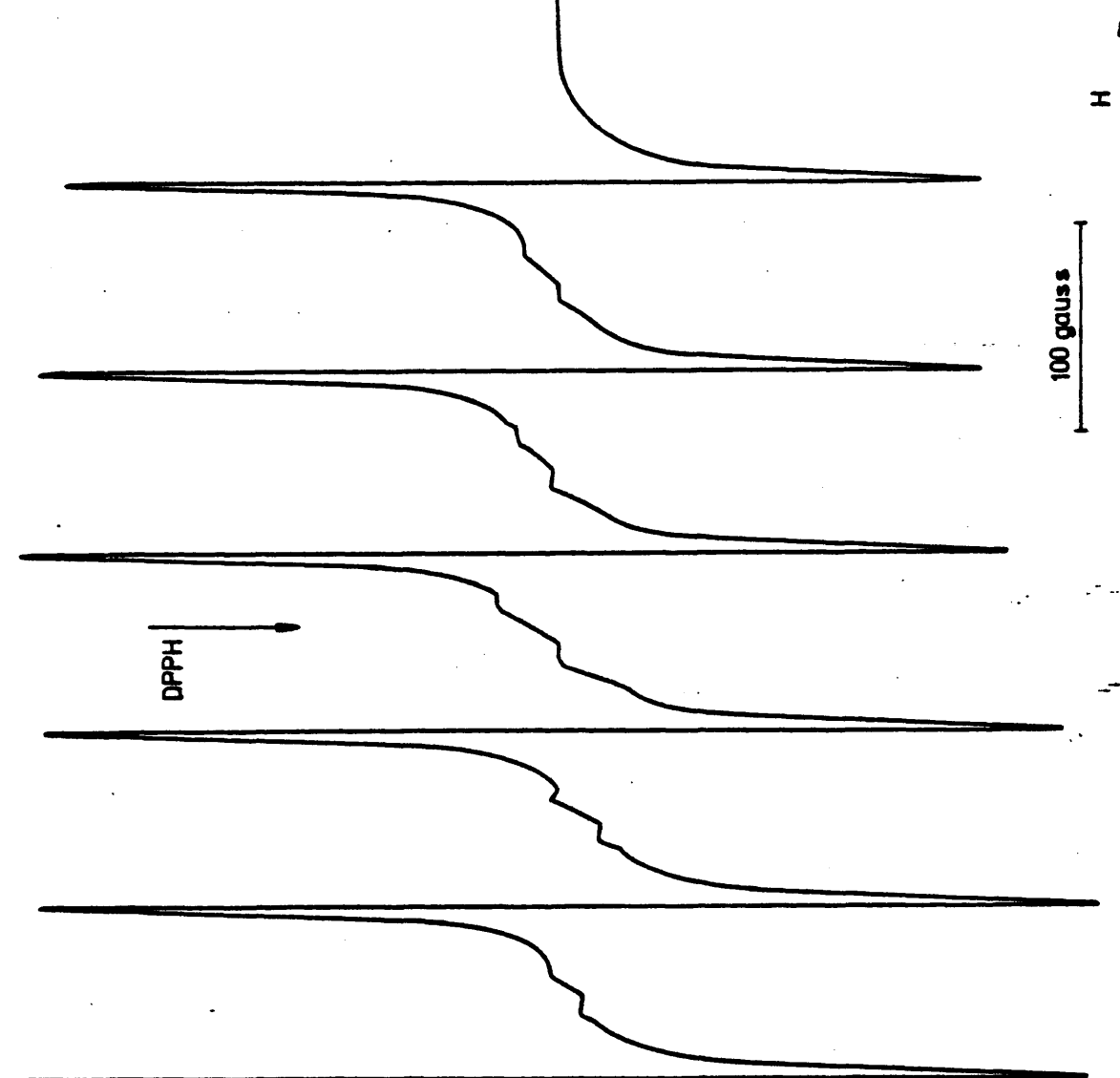


Fig 3.8
Espectro ESR del OH 0.1
(en vacio)

DPPH

Fig 3.9
Espectro ESR del CM 0.1
(en aire)

100 gauss

H

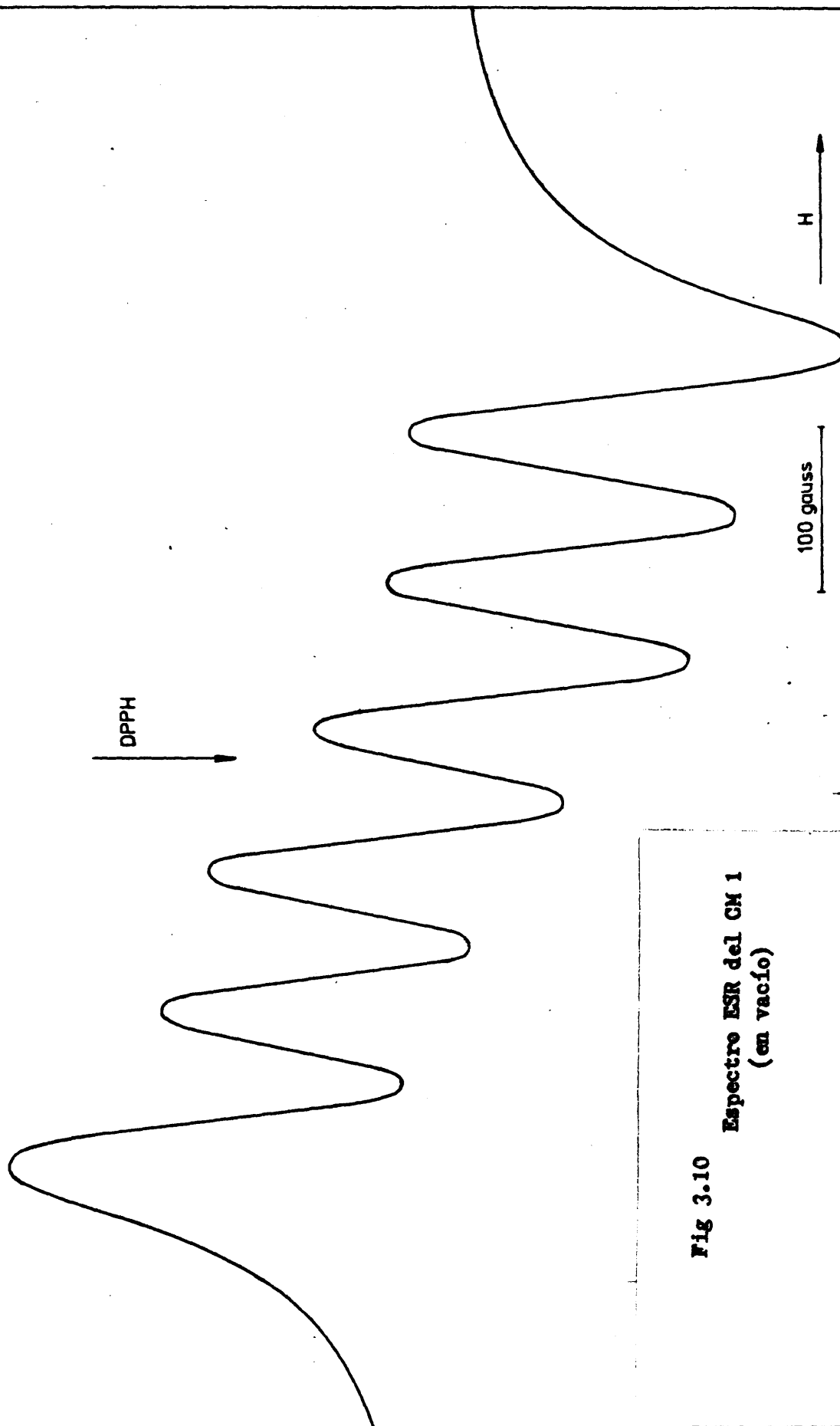


Fig 3.10 Espectro ESR del CM 1
(en vacío)

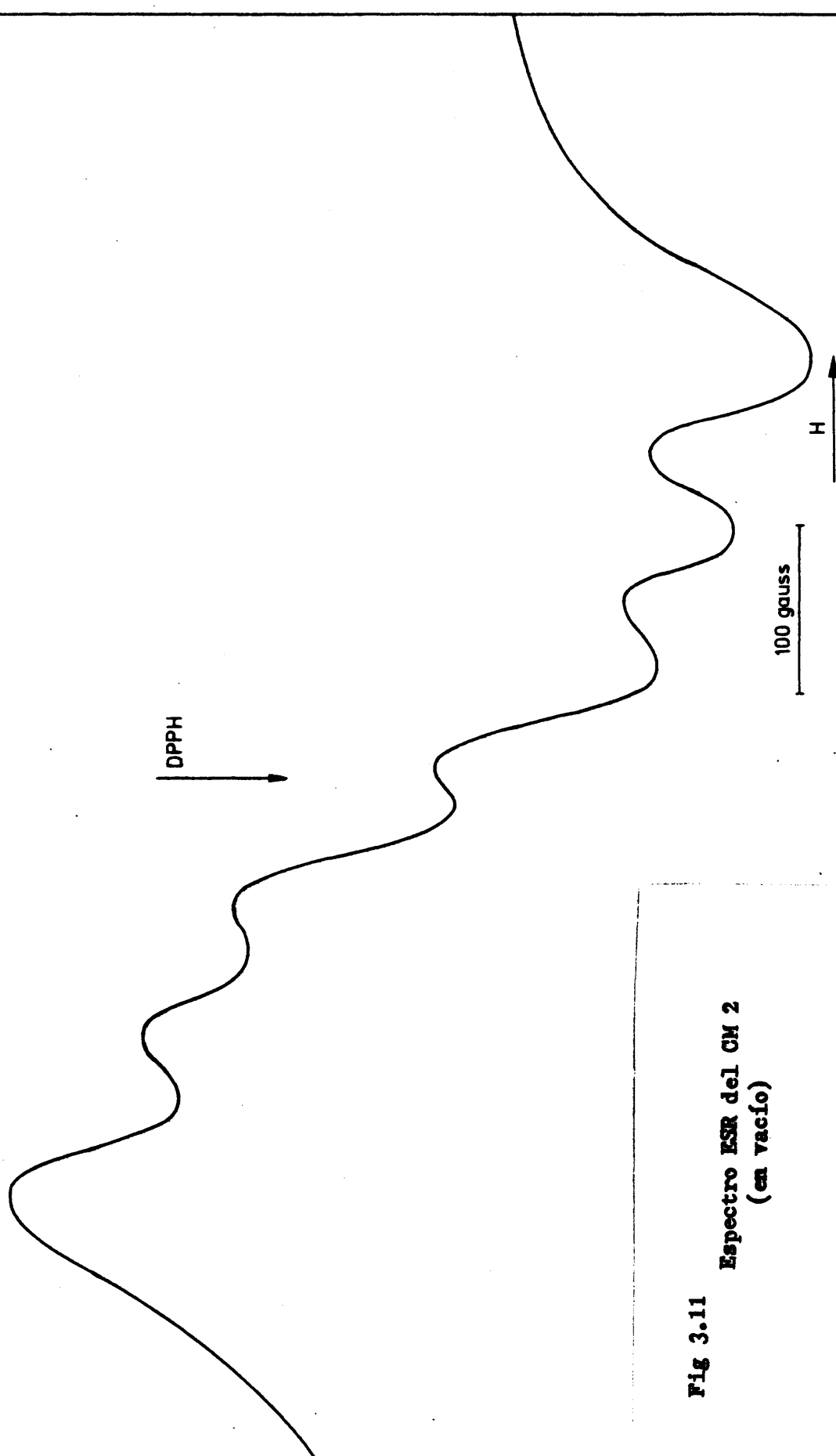


Fig 3.11 Espectro ESR del CM 2
(en vacio)

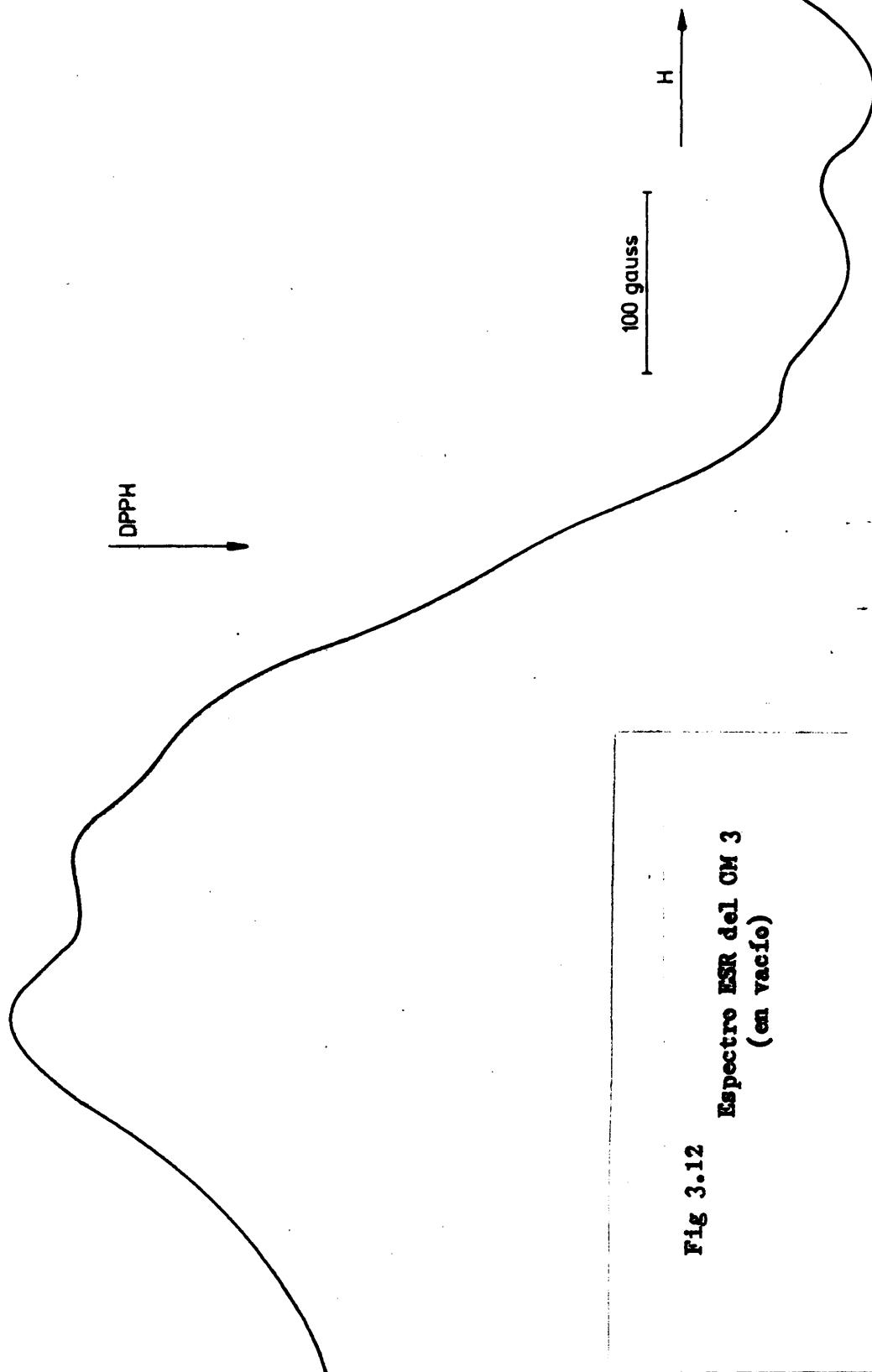


Fig 3.12 Espectro ESR del CM 3
(en vacío)

DPPH

Fig 3.13 Espectro ESR del OM 5
(en vacío)

200 gauss

H

espectro ESR, se tomó, en dos de los casos, un espectro__ a vacío y otro inmediatamente después de exponer las mues_ tras a la atmósfera. Como puede observarse en las figuras 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8 (y en la tabla 3.3), la exposición de las muestras a la atmósfera produce un estrechamiento de_ las líneas de resonancia. Un estrechamiento análogo se ob_ serva también en el espectro a vacío de una muestra prepa_ rada a 1523 K (las demás muestras fueron todas preparadas a 1273 K). En la sección 4.1.3 se discute este efecto.

En la tabla 3.3 se presentan los principales parámetros del espectro ESR de cada muestra. Los valores_ de g corresponden a la posición del centro de gravedad_ del espectro, y los de A a la separación entre las dos_ líneas centrales (El valor de A aumenta ligeramente a - medida que aumenta el campo magnético).

Tabla 3.3

Parámetros del espectro ESR de las disoluciones sólidas MnO-CaO

Muestra	g (± 0.0005)	A (gauss)	Ancho de banda (gauss)
CM 0.01 (vac)	2.0070	85	5
CM 0.01(aire)	2.0070	85	2.5
*CM 0.01 (vac) .	2.0070	85	0.5
CM 0.1 (vac)	2.0068	85	5
CM 0.1 (aire)	2,0067	85	2.5
CM 1 (vac)	2.0067	85	2.5

*) Muestra preparada a 1523 K (todas las demás fueron preparadas a 1273 K).

3.2 Sistema CoO-MgO

Las disoluciones sólidas en este sistema se prepararon por el método de impregnación, seguido del tratamiento térmico apropiado. En este método el hidróxido de magnesio microcristalino se impregna con la cantidad adecuada de disolución de nitrato de cobalto; la mezcla se seca y se somete a tratamiento térmico a temperatura elevada para provocar la difusión en el estado sólido. Se prepararon dos grupos diferentes de muestras, con temperaturas de calcinación de 1273 y 1673 K. respectivamente. De este modo, y llevando a cabo el tratamiento térmico bien al aire o en vacío, han podido obtenerse muestras con tres rangos diferentes de subdivisión. Estos grupos de muestras han sido caracterizados por sus correspondientes superficies específicas, que resultaron ser 1-10, 15-45 y 100-300 m² g⁻¹ respectivamente. Estos sólidos, con grado de subdivisión creciente, han permitido llevar a cabo un estudio detallado de la influencia del tamaño de microcristales sobre la dispersión y coordinación cristalina del ion Co²⁺ en la matriz diamagnética de MgO. Asimismo, las muestras más finamente divididas han resultado ser de gran utilidad para estudios de reactividad de superficie.

3.2.1 Nomenclatura

Los especímenes obtenidos se han designado con las siglas MCoX, donde X representa el contenido nominal en cobalto expresado en mol % Co. Para distinguir entre sí las muestras con distinto grado de subdivisión -- aquéllas preparadas a 1673 K en aire llevan las siglas -- MCoX SEB (SEB = superficie específica baja); las preparadas a 1273 K en aire llevan las siglas MCoX SEM (SEM= superficie específica media); finalmente, las muestras preparadas a 1273 K en vacío se denominan MCoX SEA (SEA= superficie específica alta).

3.2.2 Preparación de los precursores

Se preparó una disolución de magnesio elemental (*) en ácido nítrico 'Aristar' muy diluido y, a esta disolución, se le añadió un exceso de hidróxido amónico 'Aristar'. El precipitado de hidróxido de magnesio obtenido se filtró y lavó hasta eliminar las últimas trazas de nitratos y amoníaco y, a continuación, se secó en estufa (al aire) a 393 K. El polvo resultante se tamizó y se recogió la fracción que pasó por un tamiz de 60 mesh.

Distintas fracciones del hidróxido de magnesio obtenido fueron impregnadas con disolución de nitrato

(*) Cristales 'specpure', Johnson and Mathey.

de cobalto (II) ('Specpure', Johnson and Matthey) de concentración adecuada, según la muestra a obtener. El proceso de impregnación se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo que luego se acopló a un evaporador rotatorio manteniendo la mezcla en agitación fuerte durante 3 horas. A continuación se secó el producto a 323 K (una temperatura superior hubiera producido descomposición del nitrato de cobalto), se trituro y humedeció de nuevo, y se repitió la operación de mezclado por dos veces a fin de conseguir una mezcla homogénea.

En la tabla 3.4 se da la pureza nominal de los materiales de partida, así como el nombre de la firma fabricante.

3.2.3 Preparación de las disoluciones sólidas

Para la preparación de los materiales de baja superficie específica se calentaron los precursores -- (contenidos en una navetilla de platino) a 673 K durante 12 horas, usando un horno eléctrico Griffin. A continuación se pasaron a un horno PCA 10 (Metals Research Ltd.) y se calcinaron a 1673 K durante 3 horas. Ambos tratamientos térmicos se llevaron a cabo en atmósfera de aire.

Tabla 3.4

Reactivos utilizados en la preparación de las muestras

Material	Firma Proveedora	Impurezas nominales(ppm)	
Magnesio(cristales)	Johnson and Matthey	Silicio	3
		Hierro	2
		Cobre	1
		Manganeso	1
Nitrato de cobalto	Johnson y Matthey	Hierro	3
		Silicio	2
		Plata	2
Acido nítrico	BDH Chemicals	Calcio	0.5
		Magnesio	0.5
		Estroncio	0.5
		Sodio	0.5
		Hierro	0.2
Hidróxido amónico	BDH Chemicals	Calcio	0.5
		Magnesio	0.5
		Estroncio	0.5
		Sodio	0.5
		Hierro	0.5
		Cobalto	0.005
		Niquel	0.001
Acetona	BDH Chemicals	Hierro	0.1

Las muestras de superficie específica media se prepararon de modo análogo a las anteriores, si bien - el tratamiento térmico final fué de 12 horas a 1273 K, en vez de las 3 horas a 1673 K.

Para la preparación de los materiales de alta superficie específica cada precursor, contenido en una navecilla de platino fué colocado en un horno de diseño - especial, acoplado a una línea de vacío, cuyo esquema aparece en la figura 3.14. Este horno se construyó con cuatro elementos calefactores de crusilita, capaces de proporcionar una temperatura máxima de 1473 K, y con un tubo de mullita, capaz de soportar un vacío dinámico de 10^{-6} - torr a la temperatura de 1273 K. Como muestra la figura - 3.14, el horno está montado sobre un soporte deslizable -- que facilita su acoplamiento a la línea de vacío. La navecilla que contiene la muestra dispone de una cadena de -- platino a cuyo extremo está soldado un pequeño cilindro - de hierro; este dispositivo permite retirar la navecilladel horno bajo vacío (mediante un imán exterior), y hacerla descansar sobre un bloque de cobre que facilita el enfriamiento rápido de la muestra.

El procedimiento utilizado para el tratamiento térmico de los precursores fué el siguiente:

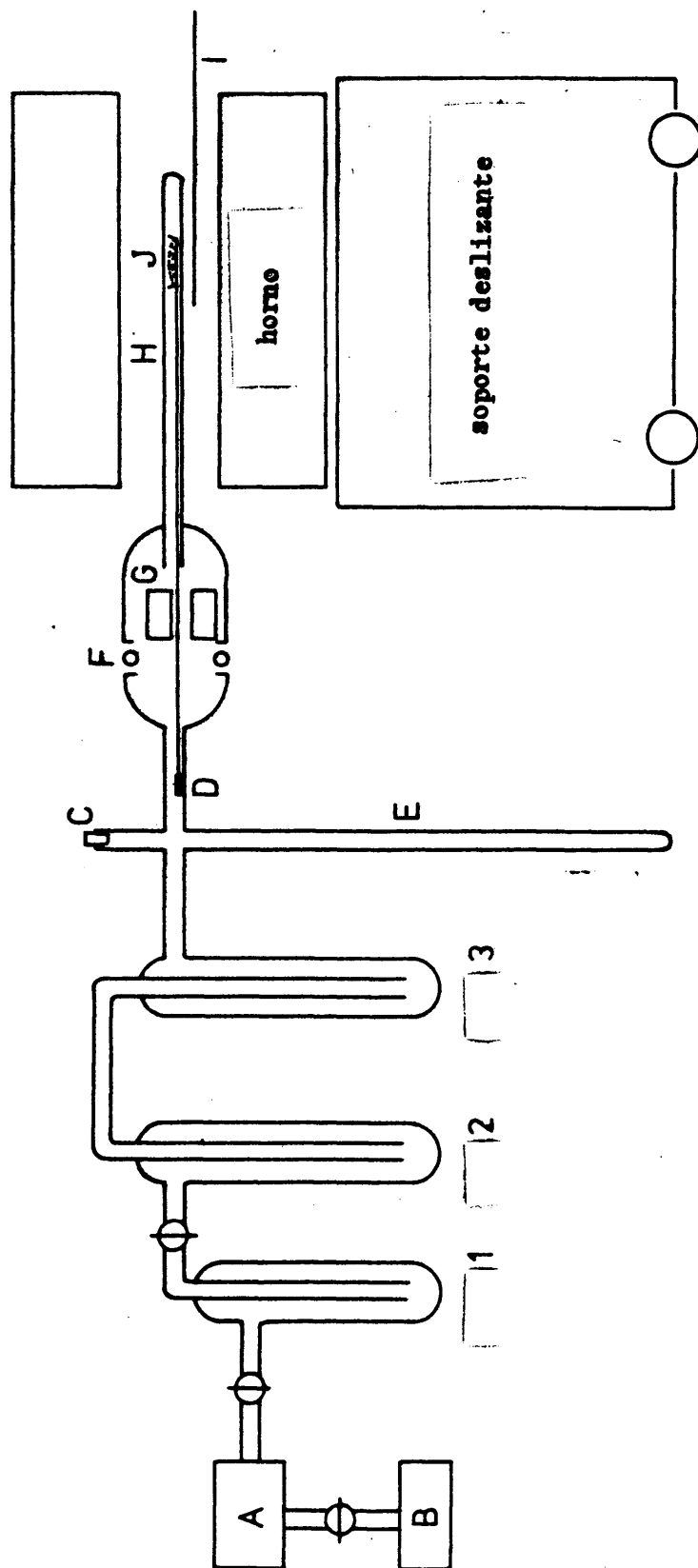


Fig 3.14

Dispositivo para los tratamientos a alta temperatura bajo vacío

A) difusora, B) bomba rotatoria, C) medidor de vacío, D) barra de hierro, E) tubo de vidrio, F) anillo de teflon, G) bloque de cobre, H) tubo de mullita, I) termopar, J) navacilla de platino, 1,2,3) trampas

1. Con la navecilla en posición, dentro del --
horno, la muestra se evacua cuidadosamente_
usando sólo la bomba rotatoria.
2. Se conecta la bomba difusora, se pone nitróg
eno líquido alrededor de la trampa 1 y se_
eleva cuidadosamente la temperatura hasta -
623 K, manteniendo estas condiciones duran-
te 12 horas.
- 3.. Se desconecta el horno y se aísla la mues--
tra del sistema de vacío. Se retira el nitróg
eno líquido de la trampa 1 y se evacúa (me_
diante el sistema de vacío) el vapor de ---
agua producido durante la descomposición de
la muestra.
4. Se vuelve a colocar nitrógeno líquido en la
trampa 1 y se restablece el vacío dinámico_
en todo el sistema (incluido el tubo del hor_
no). Se eleva la temperatura hasta 773 K y
se mantiene durante unos minutos.
5. Se eleva la temperatura hasta 973 K y se po_
ne nitrógeno líquido alrededor de la trampa
2. Se deja unas horas.

6. La temperatura se eleva finalmente hasta - 1273 K se pone nitrógeno líquido en las -- tres trmpas, y se deja en estas condicio-- nes durante 12 horas.
7. Con la temperatura todavía a 1273 K se re- tira la muestra del horno, mediante el dispositivo magnético, y se deja que enfríe - sobre el bloque de cobre. Durante esta ope- ración se mantiene el vacío dinámico.
8. Se ventila la línea de vacío, se saca la - muestra y se recoge en un frasco con cierre hermético.

Mediante este procedimiento se han preparado cantidades comprendidas entre 1 y 2 gramos de cada espéci- men. Estos mostraban una coloración débilmente azulada -- que cambiaba a rosa pálido (color que también presentaban las muestras SEM y SEB) después de una corta exposición_ a la atmósfera.

3.2.4 Análisis químico

Todas las muestras, SEB, SEM y SEA, fueron_ obtenidas a partir de los mismos precursores. El análisis químico, posterior al tratamiento térmico, sólo se llevó_

a cabo con las muestras de alta superficie específica (SEA) Las muestras fueron pesadas en una balanza térmica (Stanton), a 1073 K, y después disueltas en ácido nítrico 50:50. La solución resultante fué convenientemente diluida con agua. El contenido en cobalto se determinó mediante dos métodos diferentes: (i) medida de la absorbancia óptica del complejo nitroso-R de cobalto, y(ii) valoración complexométrica con AEDT.

La absorbancia del complejo nitroso-R de cobalto se midió en un espectrofotómetro a 412 nm, previa calibración con una serie de patrones standard del complejo.⁽¹⁵⁰⁾ La valoración complexométrica se llevó a cabo según el método descrito por West;⁽¹⁵¹⁾ se hicieron tres de terminaciones para cada muestra y se promediaron los re--sultados.

Los resultados del análisis se muestran en la tabla 3.5. Como puede observarse ambos métodos arrojan resultados análogos; no obstante, la correlación con la concentración nominal de cobalto no es muy buena. Las discrepancias pueden deberse a pérdidas desiguales de magnesio y cobalto durante el proceso de impregnación.

Tabla 3.5.

Muestra	de cobalto (método colorí- métrico)	% de cobalto (método comple- xométrico)	Promedio % de Co - en peso)	% atómico (de cobal- to)
MCo1	1.37	1.38	1.38	0.94
MCo3	4.42	4.50	4.46	3.14
MCo5	6.61	6.27	6.34	4.50
MCo7.5	10.44	10.45	10.45	7.63
MCo10	12.71	13.04	12.88	9.54

3.2.5 Superficies específicas (*)

Las superficies específicas de las muestras SEM y SEA fueron determinadas mediante adsorción de nitrógeno a 77 K, usando el método de BET.⁽¹⁵²⁻¹⁵⁴⁾ Todas las muestras se evacuaron primero a temperatura ambiente y después a 773 K, durante 10 horas, antes de proceder a la determinación de la isoterma de adsorción. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.6.

Las superficies específicas de las muestras SEB no fueron medidas. Sin embargo, por similitud con es

(*) Las superficies específicas fueron determinadas por el Dr. A.P. Hagan (Universidad de Bath) a quien el autor expresa su gratitud.

pecímenes análogos estudiados por Cimino y colaboradores (155), cabe suponer que dichas superficies específicas están en el rango de $1-10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Tabla 3.6

Muestra	Superficie específica BET(m^2g^{-1})	
	Muestras SEM	Muestras SEA
MgO	43	285
MCo1	39	-
MCo3	-	230
MCo5	29	160
MCo7.5	14	122
MCo10	16	98

3.2.6 Evolución de la superficie específica durante el tratamiento térmico

La figura 3.15 presenta la evolución de la superficie específica, desde la temperatura ambiente -- hasta 1273 K, de una muestra MCo3. El reducido valor --

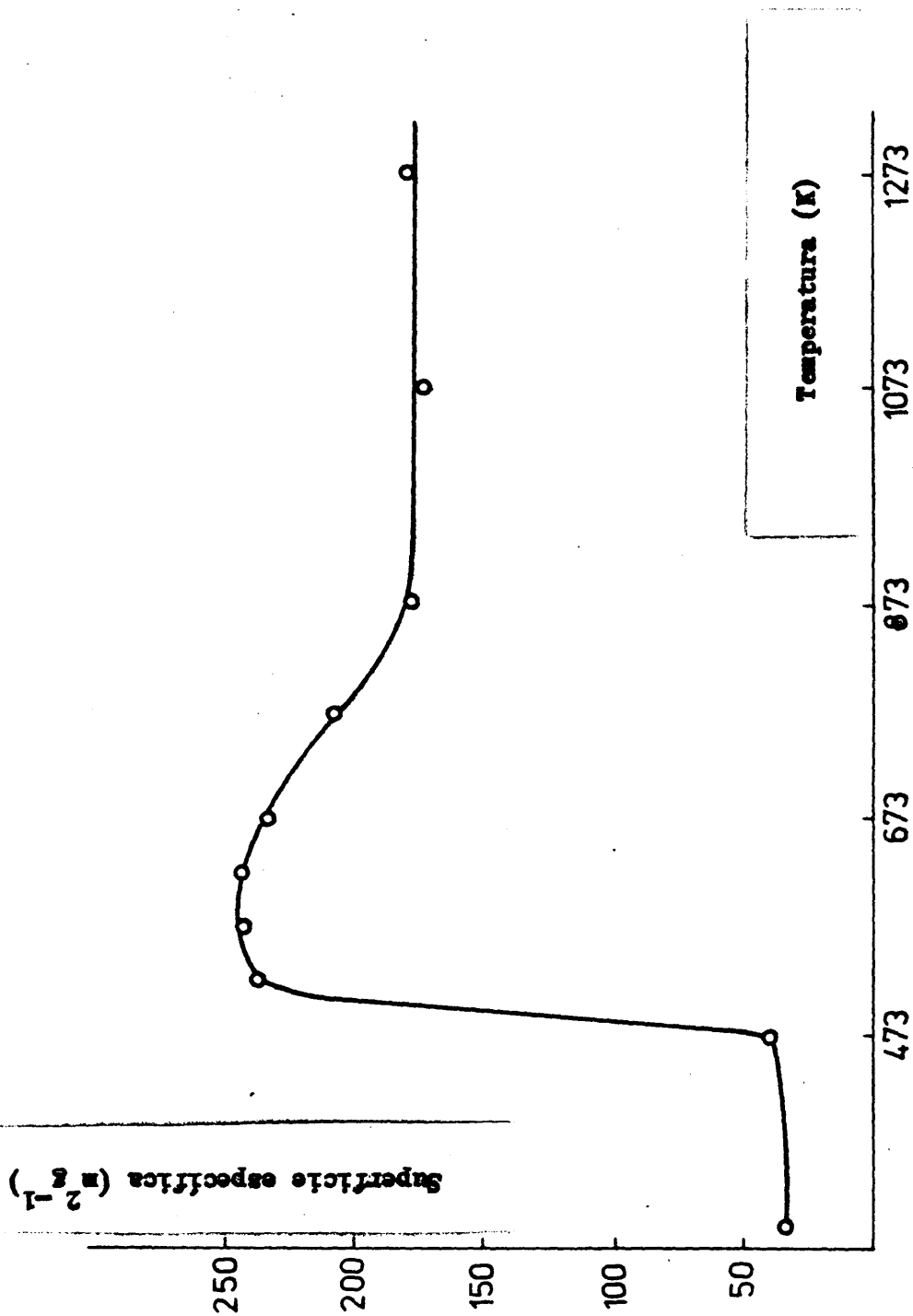


Fig 3.15 Evolución de la superficie específica en una muestra MCo 3 SEA

inicial de la superficie específica, obtenido después de desgasificar la muestra a temperatura ambiente y a 473 K, es característica del hidróxido de magnesio ($38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). - Cuando se produce la descomposición térmica del hidróxido (en el rango de temperaturas 473-573 K) se observa un aumento brusco de la superficie específica hasta alcanzar un valor máximo. Este valor disminuye luego a medida que se sigue aumentando la temperatura, poniendo en evidencia el inicio de los procesos de sinterización de la muestra.

3.2.7 Tamaño de microcristales

a) Muestras SEM

El tamaño de microcristales de las disoluciones sólidas Co -MgO, de superficie específica media, se determinó mediante la técnica de análisis de ancho de banda en difracción de rayos X (Sección 2.3). Usando un difractómetro Philips PW 1050/25 se obtuvo, para cada muestra, un registro a velocidad lenta de las reflexiones (200) y (422), en las siguientes condiciones experimentales:

Radiación : CuK filtrada por Ni

Rendija de divergencia: 1°

Rendija receptora: 0.2 mm

Rendija de difracción : 1°

Velocidad de barrido: $0.25^\circ \text{min}^{-1}$ (20)

Velocidad de la carta: 25 mm min^{-1}

Constante de tiempo: 10 seg.

En el análisis de los picos de difracción - obtenidos se resolvió el doblete α_1 - α_2 usando el método de DuMond y Kirkpatrick.⁽¹³²⁾ El método de Rachinger,⁽¹³³⁾ que se había ensayado como alternativa más sencilla, se encontró que daba peores resultados, por lo que fué abandonado. A continuación se expone, con referencia a la figura 3.16, el fundamento del método de DuMond y Kirkpatrick:

Sea $F(x)$ la función que representa el perfil observado, y sea $f(x)$ la función que representa la contribución de la línea α_1 a la función $F(x)$. Puesto -- que las intensidades máximas de las líneas α_1 y α_2 están en la relación 2:1,⁽¹³³⁾ la contribución hecha por la línea α_2 a $F(x)$ será $\frac{1}{2} f(x-\delta)$, donde δ representa la distancia angular entre los máximos de α_1 y α_2 . De lo dicho se desprende que, cualquiera que sea el valor de x , se cumplirá

$$F(x) = f(x) + \frac{1}{2} f(x-\delta)$$

donde $F(x)$ es el perfil experimental observado y $f(x)$ es el perfil de la línea α_1 , que se trata de encontrar. Para

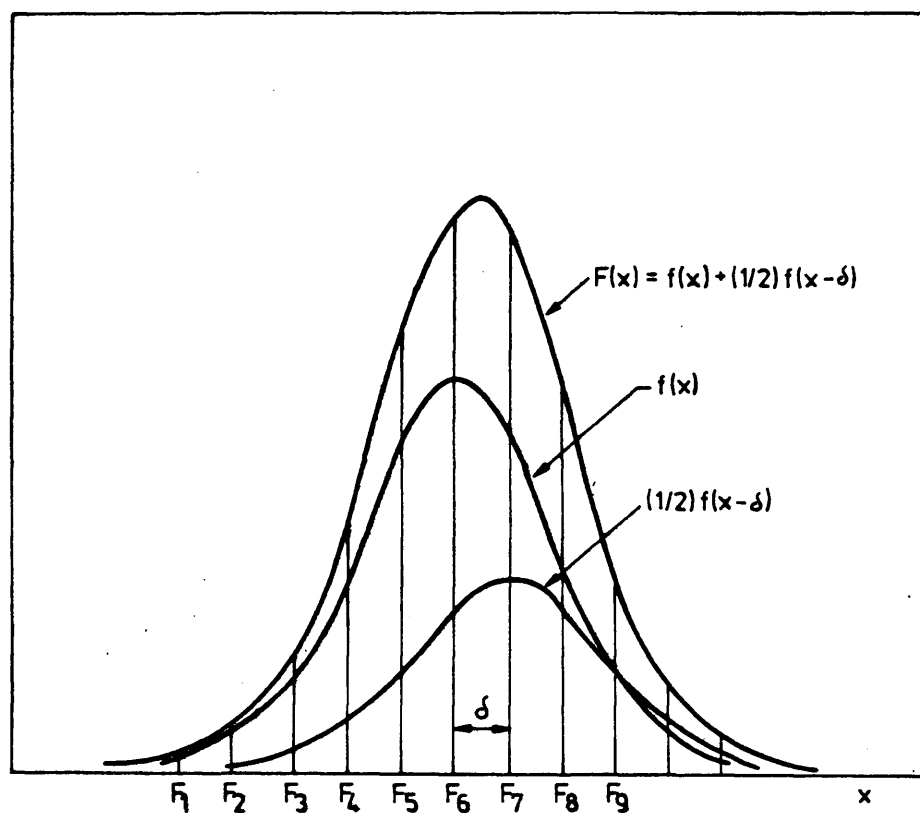


Fig 3.16

Resolución del doblete $\alpha_1 - \alpha_2$

determinar $f(x)$ se procede como sigue: al valor de la función $F(x)$ se le resta el valor de la función $\frac{1}{2} F(x-\delta)$

$$F(x) - \frac{1}{2} F(x-\delta) = f(x) + \frac{1}{2} f(x-\delta) - \frac{1}{2} f(x-\delta) - \frac{1}{4} f(x-2\delta)$$

Se añade ahora el valor de la función $\frac{1}{4} F(x-2\delta)$

$$F(x) - \frac{1}{2} F(x-\delta) + \frac{1}{4} F(x-2\delta) = f(x) - \frac{1}{4} f(x-2\delta) + \frac{1}{4} f(x-2\delta) + \\ + \frac{1}{8} f(x-3\delta)$$

Repitiendo este proceso indefinidamente se obtendrá:

$$F(x) - \frac{1}{2} F(x-\delta) + \frac{1}{4} F(x-2\delta) - \frac{1}{8} F(x-3\delta) + \dots = f(x)$$

y el error producido al despreciar los últimos términos - del desarrollo se hará pronto muy pequeño. Esto es así -- porque, por una parte, los coeficientes $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}, \dots$ son cada vez más pequeños, y, por otra, la función $f(x-n\delta)$ se hace cada vez más pequeña a medida que n aumenta.

El procedimiento descrito para determinar $f(x)$ puede llevarse a efecto mediante el siguiente método gráfico:

Se dibuja la curva $F(x)$, que representa el perfil experimental observado, y se trazan líneas verticales con el espaciado δ (Fig. 3.16.). El valor de una ordenada cualquiera, por ejemplo F_4 , se corrige restando de ella mitad de F_3 , sumando luego $\frac{1}{4}$ de F_2 , restando a conti

nuación $\frac{1}{8}$ de F_1 , ... etc, hasta que las cantidades que -
 haya que sumar o restar sean despreciables. Tratando del -
 mismo modo todas las coordenadas, F_1, F_2, F_3, \dots , se ob--
 tiene facilmente la curva que representa la función $f(x)$.
 Las figuras 3.17 y 3.18 muestran resultados típicos obteni-
 dos usando este método gráfico de separación del doblete -
 $\alpha_1 - \alpha_2$.

Una vez resuelto el doblete $\alpha_1 - \alpha_2$, se midió
 el ancho a mitad de altura de los picos α_1 y se obtuvo -
 el ancho de banda intrínseco, después de corregir el en--
 sanchamiento instrumental mediante el método de Jones --
 (Sección 2.3.3). La corrección debida a ensanchamiento --
 instrumental se obtuvo a partir de los correspondientes -
 picos de difracción de una muestra de óxido de magnesio -
 que se había sinterizado a 1673 K durante cuatro horas, -
 en corriente de oxígeno saturado de vapor de agua a 373 K.
 Como comprobación se obtuvo también el diagrama de difrac-
 ción de un polvo de óxido de magnesio obtenido por tritu-
 ración (y recocido posterior) de un monocristal de MgO su-
 ministrado por W. Spicer Ltd. Tanto este polvo como el -
 óxido de magnesio sinterizado dieron el mismo ancho de --
 banda. Para ver si el ensanchamiento intrínseco, obtenido
 para las disoluciones sólidas CoO-MgO, era debido única-
 mente a pequeño tamaño de microcristales se llevó a cabo -
 un análisis de los perfiles de difracción. Este análisis -

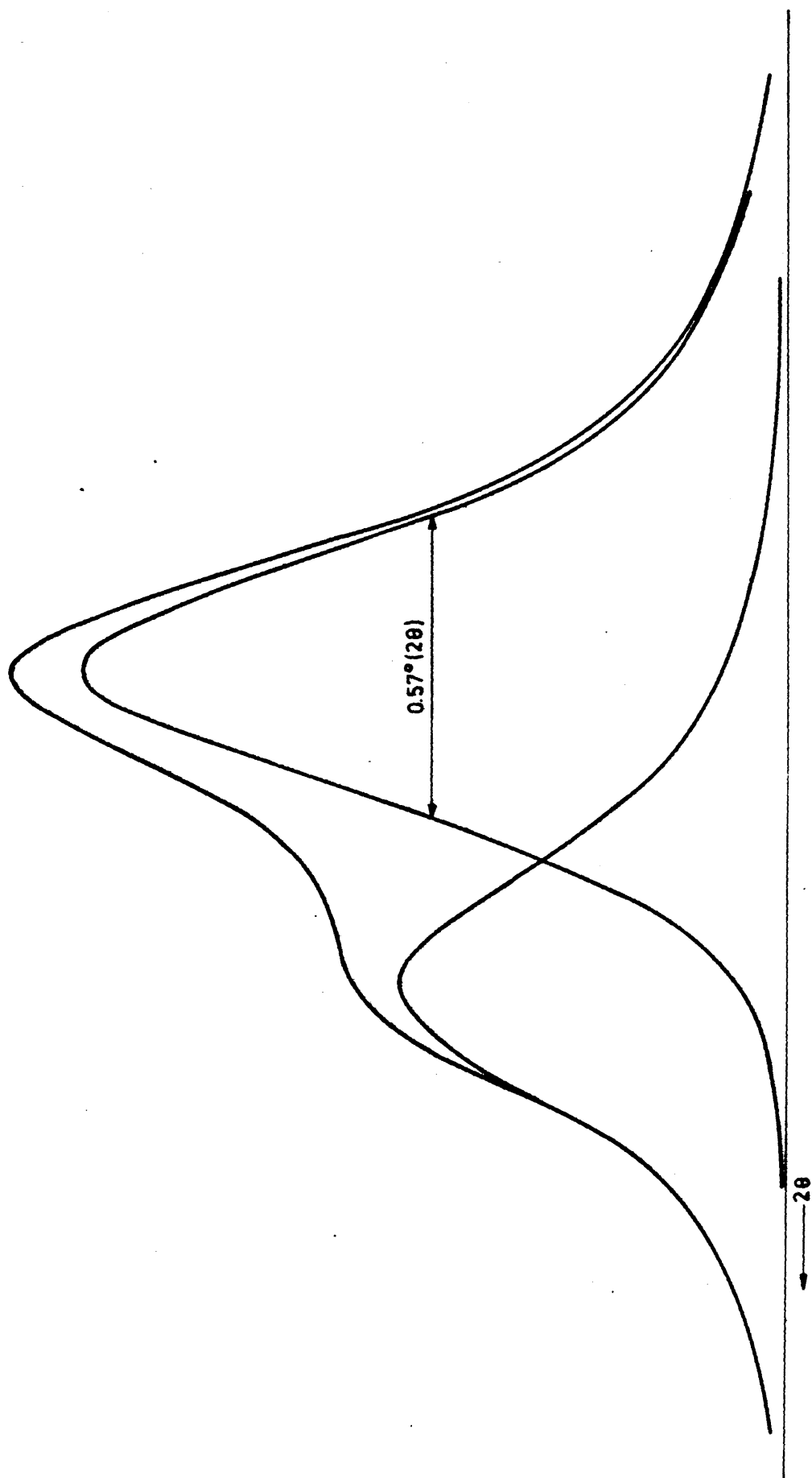


Fig 3.17 Resolución del doblete α_1 - α_2 para la reflexión (422) del MCo 1 SEM

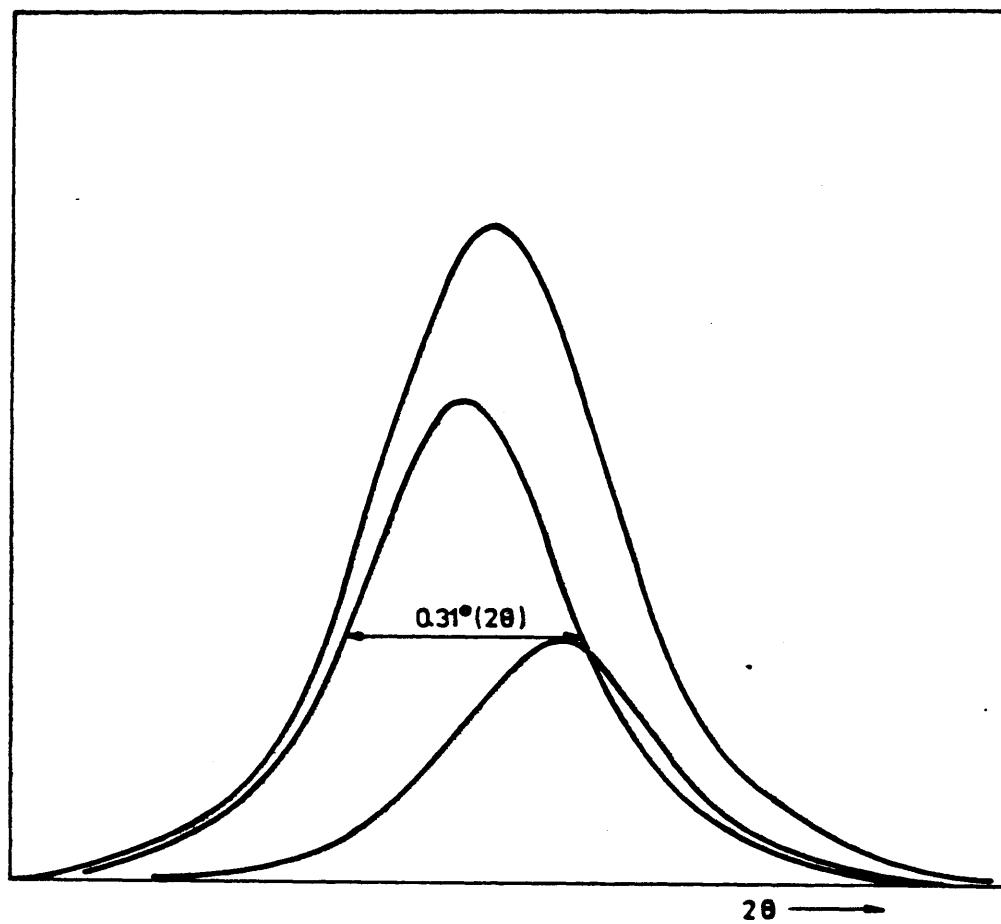


Fig 3.18

Resolución del doblete $\alpha_1 - \alpha_2$ para la reflexión
(200) del MCo 10 SEA

demostró que dichos perfiles se desviaban considerablemente de la forma gaussiana, indicando así que el ensanchamiento era asignable al tamaño de los microcristales (Sección 2.3.2). Un ejemplo gráfico del análisis de perfil de pico, para la reflexión (200) de una muestra MCo5 SEM, -- aparece en la figura 3.19.

Por medio de la ecuación de Scherrer

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

(Sección 2.3.2) se calculó el tamaño medio de los microcristales a partir de los valores correspondientes del ensanchamiento intrínseco, tomando de la tabla 2.1 los valores adecuados de K. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.7. En esta tabla también aparecen los valores de la superficie específica, Σ_{RX} , obtenidos de la relación

$$\Sigma_{RX} = \frac{6}{\rho \bar{D}}$$

donde \bar{D} es el tamaño medio de microcristales y ρ es la densidad de la muestra. Esta relación se basa en la hipótesis (aproximada) de que el material de que se componen las muestras está formado por partículas cúbicas de arista \bar{D} .

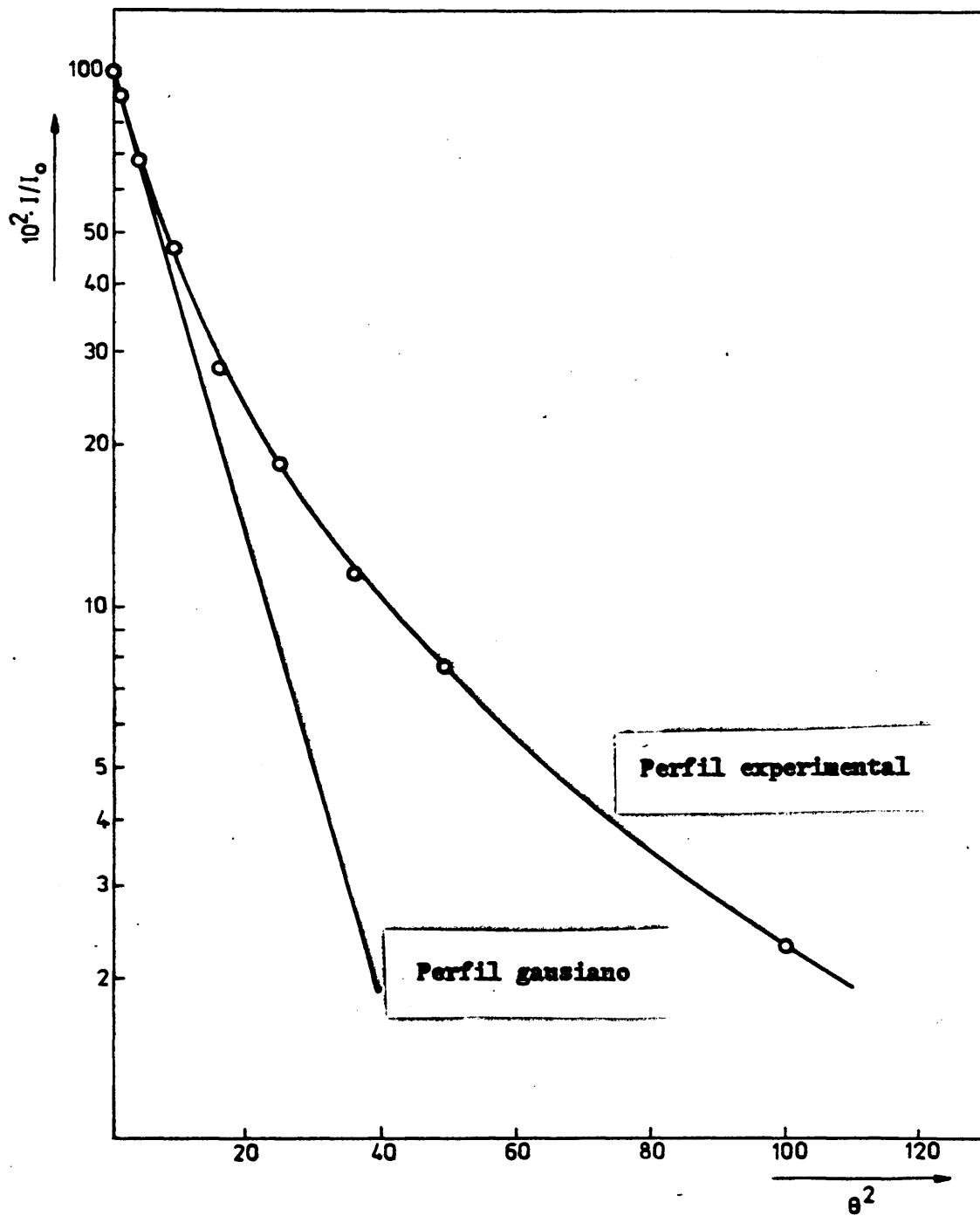


Fig 3.19

Análisis del perfil de difracción
(Reflexión (200) del MCo 5 SEM)

Tabla 3.7

Tamaño de microcristales y superficie específica de
las disoluciones sólidas CoO-MgO SEM

Muestra	$D_{(200)}^{\circ}$ (Å)	$D_{(422)}^{\circ}$ (Å)	\bar{D}° (Å)	Σ_{RX} (m ² g ⁻¹)
MgO	439	458	448	38
MCo1	564	559	561	30
MCo3	708	675	691	24
MCo5	958	829	893	19
MCo7.5	1078	980	1029	16
MCo10	2112	2020	2066	--

b) Muestras SEA

Debido a la posibilidad de fuerte contaminación de las muestras por el vapor de agua atmosférico durante su exposición en el difractómetro, se decidió hacer el análisis de ancho de banda sobre películas de difracción obtenidas por el método de Debye-Scherrer. Las muestras, desgasificadas a 1273 K, se sellaron a vacío en tu-

·bos capilares usando para ello la celda de diseño especial que ha sido descrita en la sección 3.1.3. Las películas de Debye-Scherrer se obtuvieron usando radiación $\text{CuK}\alpha$ filtrada por níquel, con cuidado especial para evitar sobreexposición de la película fotográfica. Después de un cuidadoso revelado se obtuvo, para cada muestra, el perfil de la línea (200) usando para ello un microdensitómetro Joyce-Loebl MK III C. Este microdensitómetro posee un sistema de doble rayo luminoso en el que dos haces de luz, procedentes de una fuente única, pasan respectivamente a través de la película fotográfica y de un patrón óptico y son enviados alternativamente sobre una célula fotomultiplicadora. Un servomecanismo, controlado por el módulo amplificador, hace que el patrón óptico se desplace de modo que la diferencia de intensidades entre el haz patrón y el haz analizador sea nula. Este desplazamiento del patrón óptico sirve de base para registrar la densidad óptica de la película. El diagrama esquemático del microdensitómetro aparece en la figura 3.20. Las condiciones experimentales de operación fueron las siguientes:

Ancho de rendija:	0.3 mm
Apertura:	15 mm
Relación de velocidades película/carta:	1:50

Para cada muestra se fotometró cuatro veces el perfil de la línea (200) y, en cada caso, se obtuvo -

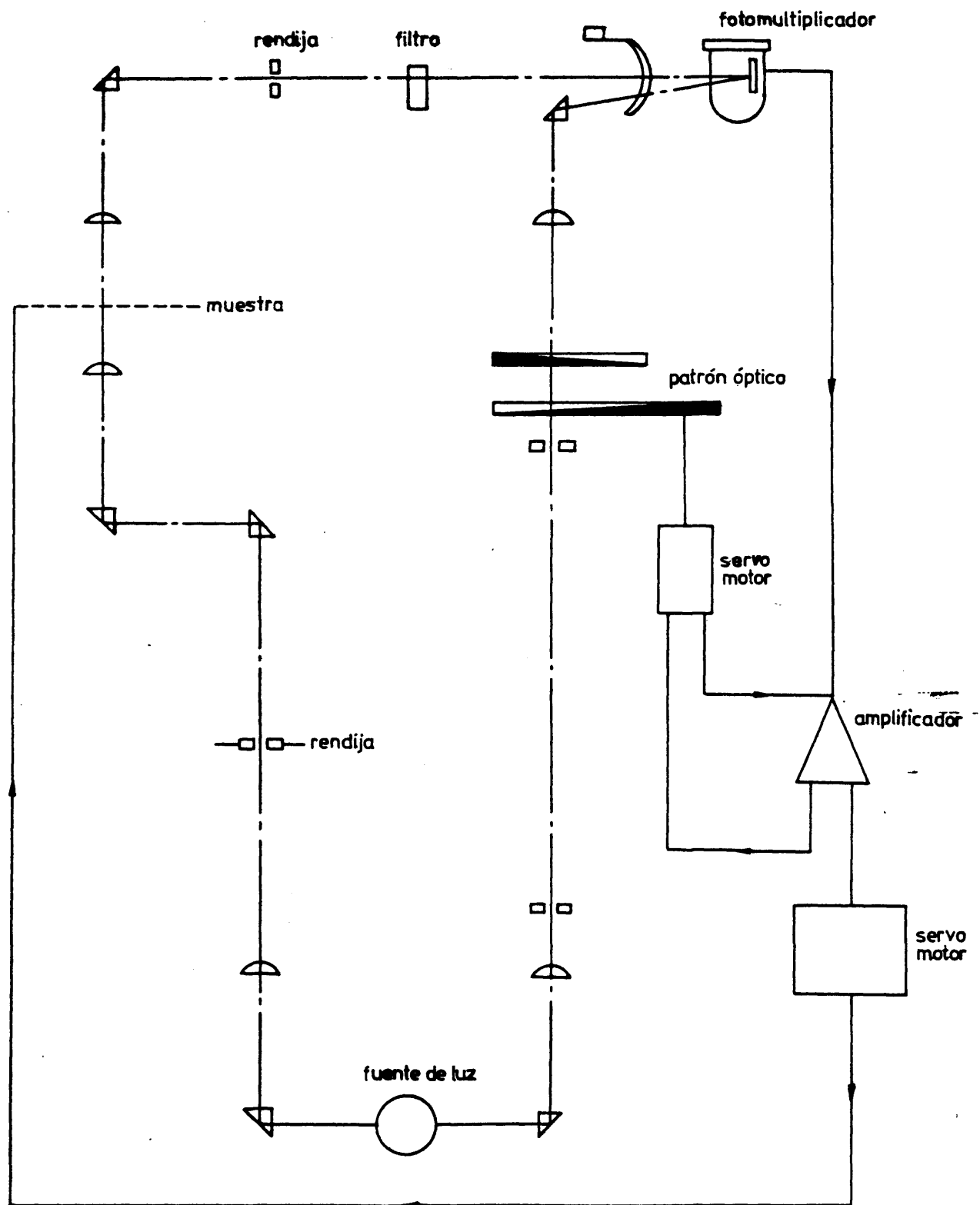


Fig 3.20

Diagrama esquemático del microfotómetro

el tamaño de microcristales siguiendo el mismo procedimiento descrito para las muestras SEM. En la tabla 3.8 se dan resultados promedio obtenidos, así como los valores correspondientes de la superficie específica.

Tabla 3.8

Tamaño de microcristales y superficie específica
de las disoluciones sólidas CoO-MgO SEA

Muestra	D ^o (200) (Å)	Σ (m ² g ⁻¹) RX
MgO	137	122
MCo3	208	78
MCo5	262	61
MCo7.5	355	44
MCo10	482	32

3.2.8 Párametros reticulares

a) Muestras SEB y SEM

Los parámetros reticulares, a_0 , de las disoluciones sólidas CoO-MgO, SEB y SEM, se determinaron

mediante difracción de rayos X, usando el método de Debye-Scherrer. Las muestras se empaquetaron en capilares Lindemann de 0.3 mm de diámetro que luego se centraron cuidadosamente en una cámara de 114.6 mm de diámetro. La película fotográfica se montó en la posición asimétrica,⁽⁸⁷⁾ y se utilizó, en todas las exposiciones, radiación CuK_α filtrada por níquel. Durante las exposiciones se registraron las variaciones de temperatura mediante un termómetro de máxima y mínima, observándose que dichas variaciones no fueron nunca superiores a $\pm 1\text{K}$. En el revelado se tomaron precauciones para evitar la contracción no uniforme de las películas. En la lámina III se presentan algunas películas típicas.

Para minimizar los errores de lectura se leyeron todas las películas varias veces, y se promediaron los resultados. Los parámetros reticulares se calcularon, en principio, a partir de las reflexiones (311), (420), (422) y (333), que aparecen con valores del ángulo de difracción, θ , comprendidos entre 50° y 70° . Estos parámetros reticulares fueron luego extrapolados a los valores correspondientes a $\theta=90^\circ$, usando el método de Nelson-Riley. En este método se hace la extrapolación a partir de una representación del parámetro reticular frente a una función del ángulo de difracción, θ , dada por.

$$f(\theta) = \cos^2\theta(\cos\theta + \theta^{-1})$$

En la figura 3.21 se muestran algunas gráficas representativas de esta extrapolación.

Finalmente, todos los parámetros reticulares determinados fueron normalizados al valor correspondiente a 294 K, usando para el coeficiente de expansión térmica el valor de $1.3 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{A}/\text{por grado.}^{(156)}$ Los resultados aparecen en las tablas 3.9 y 3.10. La figura 3.22_ (a y b) presenta las gráficas de la variación del parámetro reticular en función de la concentración de cobalto.

Tabla 3.9

Parámetros reticulares de las disoluciones sólidas

CoO-MgO SEB

Muestra	At. % Co	$a_o^o (\text{Å})$
MgO	0.00	4.2112
MCo1	0.94	4.2118
MCo5	4.50	4.2140
MCo10	9.54	4.2165

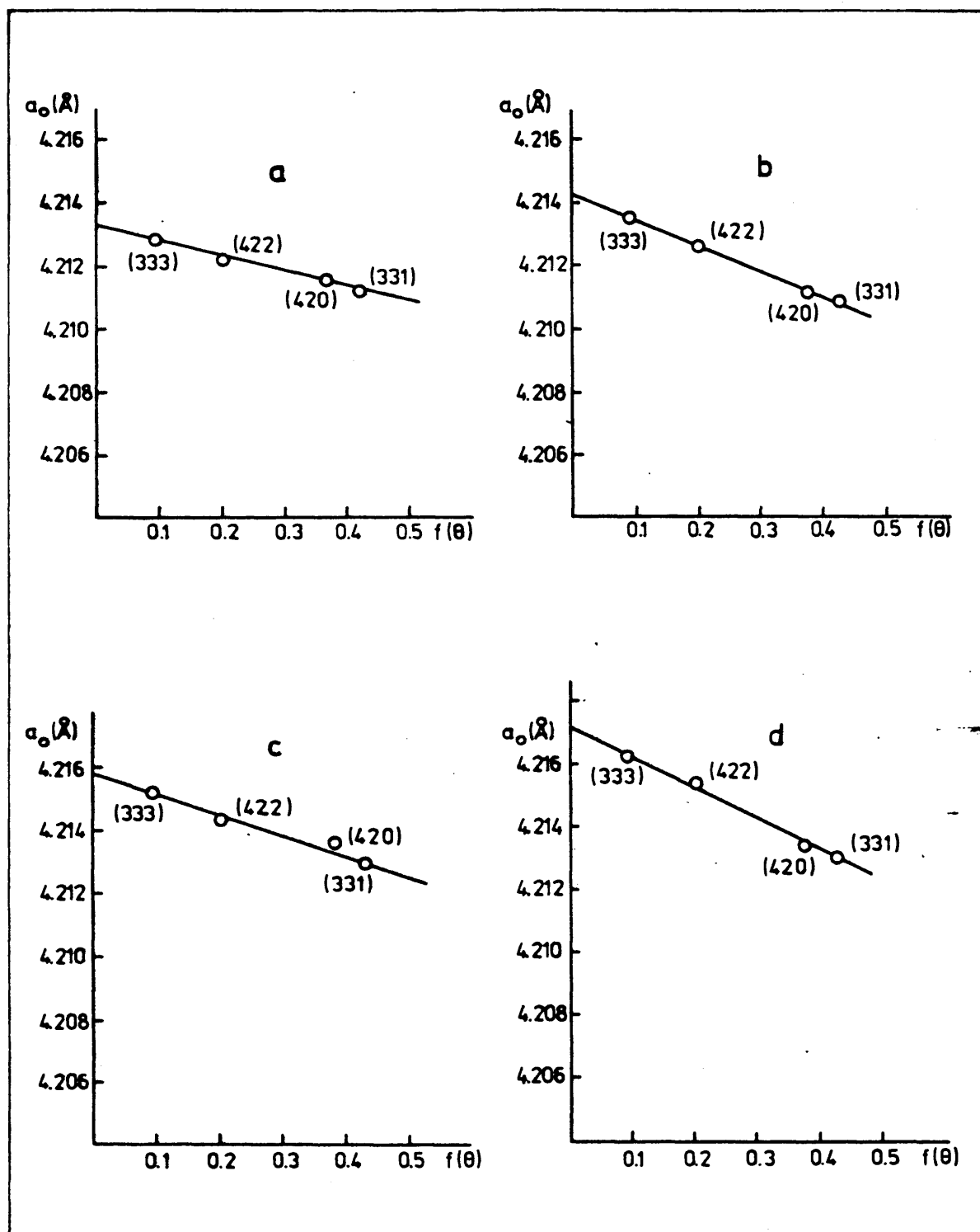


Fig 3.21

Gráficas representativas de la extrapolación de Nelson-Riley. a) MCo 3, b) MCo 5, c) MCo 7.5, d) MCo 10

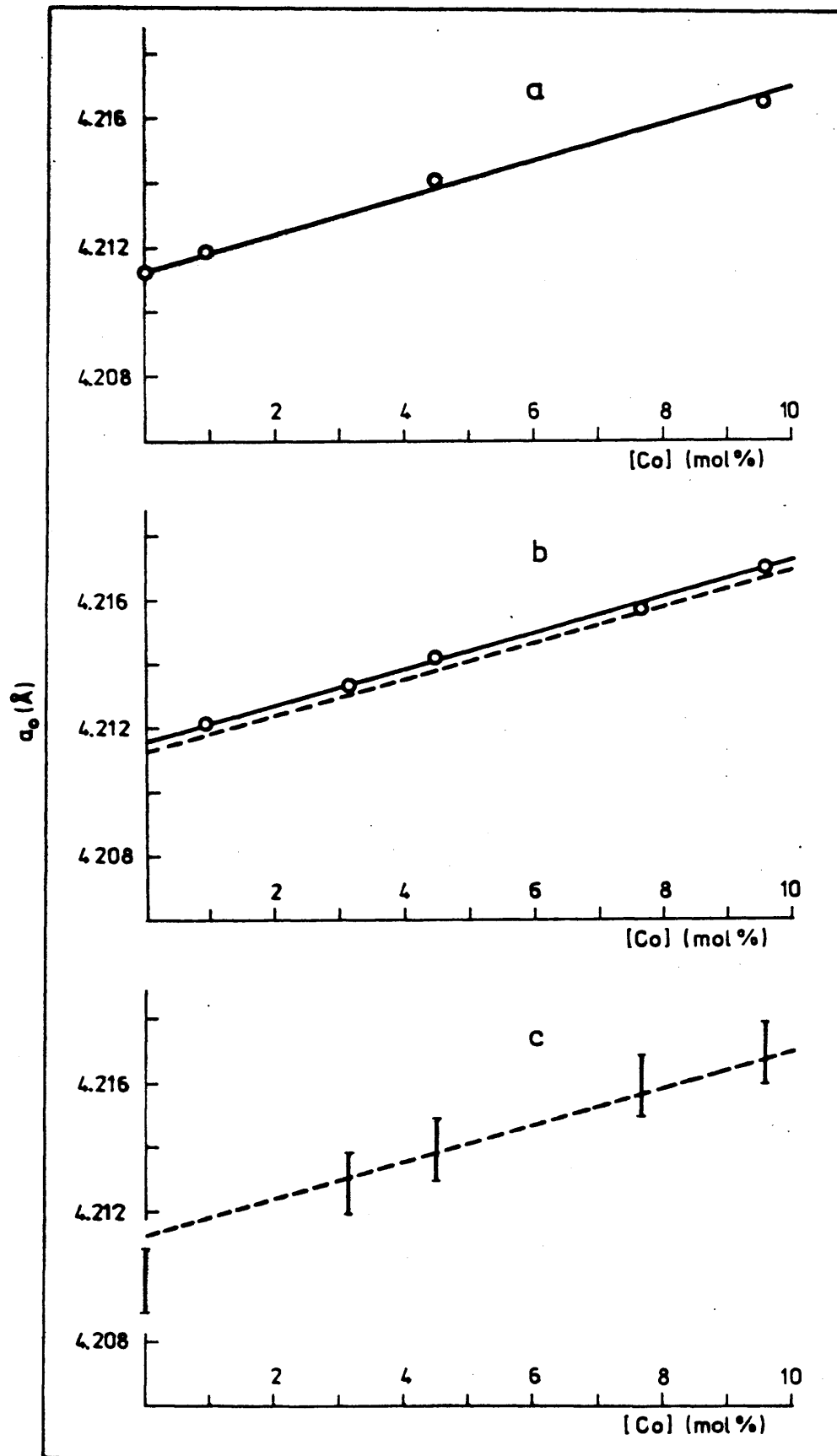


Fig 3.22

Parámetros de red frente a la composición de los óxidos MgO - CoO

a) Muestras SEB, b) muestras SEM, c) muestras SEA.

La línea de puntos en b y c señala la posición que correspondería a las muestras SEB

Tabla 3.10

Parámetros reticulares de las disoluciones sólidas

CaO-MgO SEM

Muestra	At.% Co	a_o (Å)
MCo1	0.94	4.2121
MCo3	3.14	4.2133
MCo5	4.50	4.2142
MCo7.5	7.63	4.2157
MCo10	9.54	4.2170

b) Muestras SEA

Debido al reducido tamaño de microcristales, las películas de difracción de rayos X de las muestras -- SEA presentan un ensanchamiento de líneas muy considerable, como puede apreciarse en la lámina III. Este ensanchamiento hace imposible la determinación precisa del centro de las líneas, sobre todo para ángulos de difracción elevados, y, por consiguiente, es imposible obtener mediante esta técnica valores precisos de los parámetros reticulares.

LAMINA III

- 1 MgO SEA**
- 2 MgO SEB**
- 3 MCo 3 SEA**
- 4 MCo 3 SEM**
- 5 MCo 1 SEB**
- 6 MCo 5 SEB**
- 7 MCo 10 SEB**



1

2

3

4

5

6

7

Puesto que el ensanchamiento de bandas de difracción, debido al tamaño reducido de los cristales, es proporcional a la longitud de onda de la radiación incidente, se consideró que la difracción de electrones de alta energía podría ser una técnica conveniente para determinar los parámetros reticulares de estas muestras.

Andrews et al.,⁽¹⁵⁷⁾ y Lodder y Berg,⁽¹⁵⁸⁾ entre otros, han descrito métodos para la determinación precisa de parámetros de red mediante difracción de electrones. No obstante, la aplicación de esta técnica experimental a las muestras objeto de estudio en el presente -- trabajo encuentra con ciertas dificultades. En primer lugar se necesita una calibración muy precisa de la constante de cámara y, puesto que el valor de esta constante puede variar de una exposición a otra (Sección 2.2.5), es necesario usar un patrón interno. En segundo lugar, el óxido de magnesio finamente dividido presenta una gran reactividad hacia el vapor de agua y el CO_2 atmosféricos, por lo que es muy difícil evitar contaminaciones durante la preparación de las muestras para su examen en el microscopio electrónico. La adsorción de vapor de agua provoca una expansión de la red cristalina del MgO ,⁽¹⁵⁶⁾ y, por consiguiente, desvirtúa los valores de los parámetros reticulares.

Para eliminar la contaminación de las muestras por vapor de agua (y CO_2), la difracción de electro-

nes se llevó a cabo en un microscopio electrónico, AEI -- EM802, equipado con un elemento calefactor, AEI EM802, -- que permitió calentar las muestras in situ a 973 K, bajo el vacío operacional del microscopio electrónico. En cuanto al patrón interno a usar para la calibración de la constante de cámara, es claro que debe cumplir algunos requisitos:

- i) Debe ser un material policristalino, de parámetro reticular conocido, que produzca anillos de difracción bien definidos (los anillos de difracción anchos, o las imágenes de difracción de puntos no pueden, en general, medirse con gran precisión).
- ii) Los anillos de difracción del estándar y de la muestra no deben coincidir, pero deben aparecer suficientemente próximos, evitando así la introducción de correcciones debidas a la variación de la constante de cámara con el ángulo de difracción. (157).
- iii) El standard ha de ser estable, e inerte con relación a la muestra, aún a temperaturas del orden de 973 K.

Se encontró que el material que mejor cumplía estas condiciones, sin añadir grandes dificultades técnicas a la preparación de las muestras, era una película fina de oro.

La preparación de las muestras para su examen por difracción de electrones se llevó a cabo como sigue: usando un baño ultrasónico se dispersó una pequeña porción de cada muestra en n-hexano; a continuación se depositó una gota de cada dispersión sobre una película de carbón que había sido evaporada a vacío sobre cada portamuestras. Una vez realizada esta operación con cada muestra se colocaron todas las preparaciones en un evaporador a vacío y se depositó sobre ellas (en una sola operación) una película de oro de 50-70 Å de espesor. Este procedimiento aseguró condiciones idénticas para la deposición del standard sobre todas las preparaciones. Cada muestra fué después introducida en el microscopio electrónico -- (montada en el elemento calefactor), calentada a 973 K bajo vacío, y después dejada enfriar antes de someterla al haz de electrones. Se utilizó un potencial acelerador de 100 KV ($\lambda = 0.0370 \text{ Å}$) y se tomaron, para cada muestra, varias placas.

Los anillos de difracción de cada placa se midieron varias veces en dos direcciones perpendiculares, y se promediaron los resultados. Finalmente se calcularon las constantes de cámara, y los parámetros reticulares, a

partir de las reflexiones (220) y (422) del standard y de las muestras. Para el parámetro de red del oro se tomó el valor $a_o = 4.0784 \text{ \AA}$. Los resultados obtenidos se -- presentan en la tabla 3.11. La figura 3.22c muestra una -- representación del parámetro reticular frente a la concen -- tración de cobalto, y la lámina IV muestra algunas placas de difracción.

Tabla 3.11

Parámetros reticulares de las disoluciones sólidas

CoO-MgO SEA

Muestra	At.% Co	$a_o (\text{\AA})$
MgO	0.00	4.210
MCo3	3.14	4.213
MCo5	4.50	4.214
MCo7.5	7.63	4.216
MCo10	9.54	4.217

LAMINA IV

- 1 Au**
- 2 MgO - Au**
- 3 MCo 3 - Au**
- 4 MCo 5 - Au**

9

7

3

3.2.9 Reflectancia difusa UV - vis^(*)

a) Espectrómetro, sistema de vacío, y celda de reflectancia

Los espectros UV-vis de las muestras CoO-MgO fueron obtenidos con un espectrómetro Pye Unicam Sp 700, usando como fuente de radiación una lámpara de wolframio (4.000 - 30.000 cm^{-1}) o de deuterio (30.000 - 50.000 cm^{-1}). Como referencia se usó sílice finamente dividida (Spectrosil).

En la figura 3.23 se muestra un diagrama de la celda de reflectancia empleada. Esta celda, cuya descripción detallada se encuentra en el trabajo de Zecchina et al.,⁽¹⁶⁰⁾ puede acoplarse a una línea de vacío (Fig. 3.24) que permite evacuarla, o dosificar gases "in situ".

b) Obtención y presentación de los espectros

La espectrometría de reflectancia es la técnica más adecuada para obtener los espectros visibles y ultravioleta de sólidos finamente divididos. La reflexión de energía radiante por las superficies de estos sólidos puede tener lugar, en general, por dos procesos distintos.

i) Reflexión especular

ii) Reflexión difusa

(*) El autor expresa su agradecimiento al Dr. A.P.Hagan, de la Universidad de Bath, por su valiosa colaboración en el trabajo experimental que se describe en esta sección

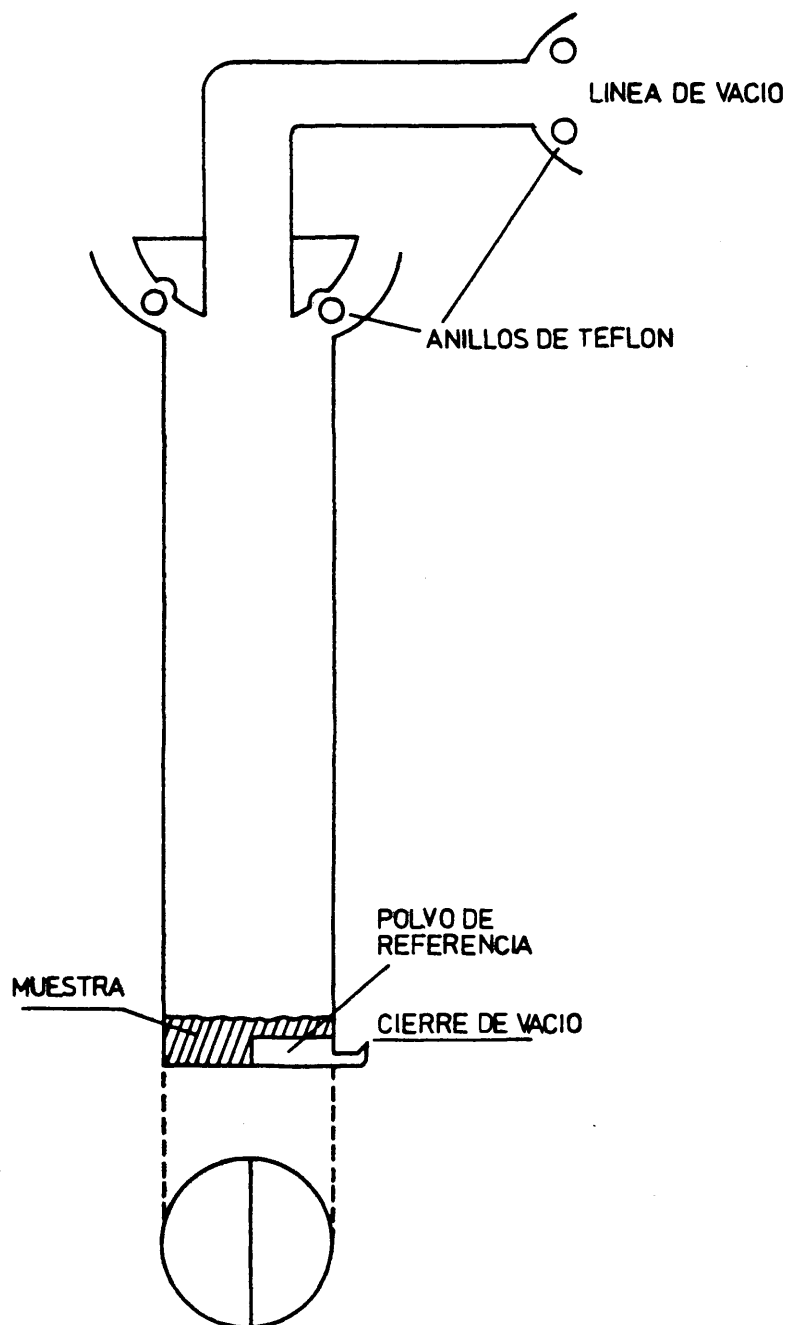


Fig 3.23

Celda de reflectancia

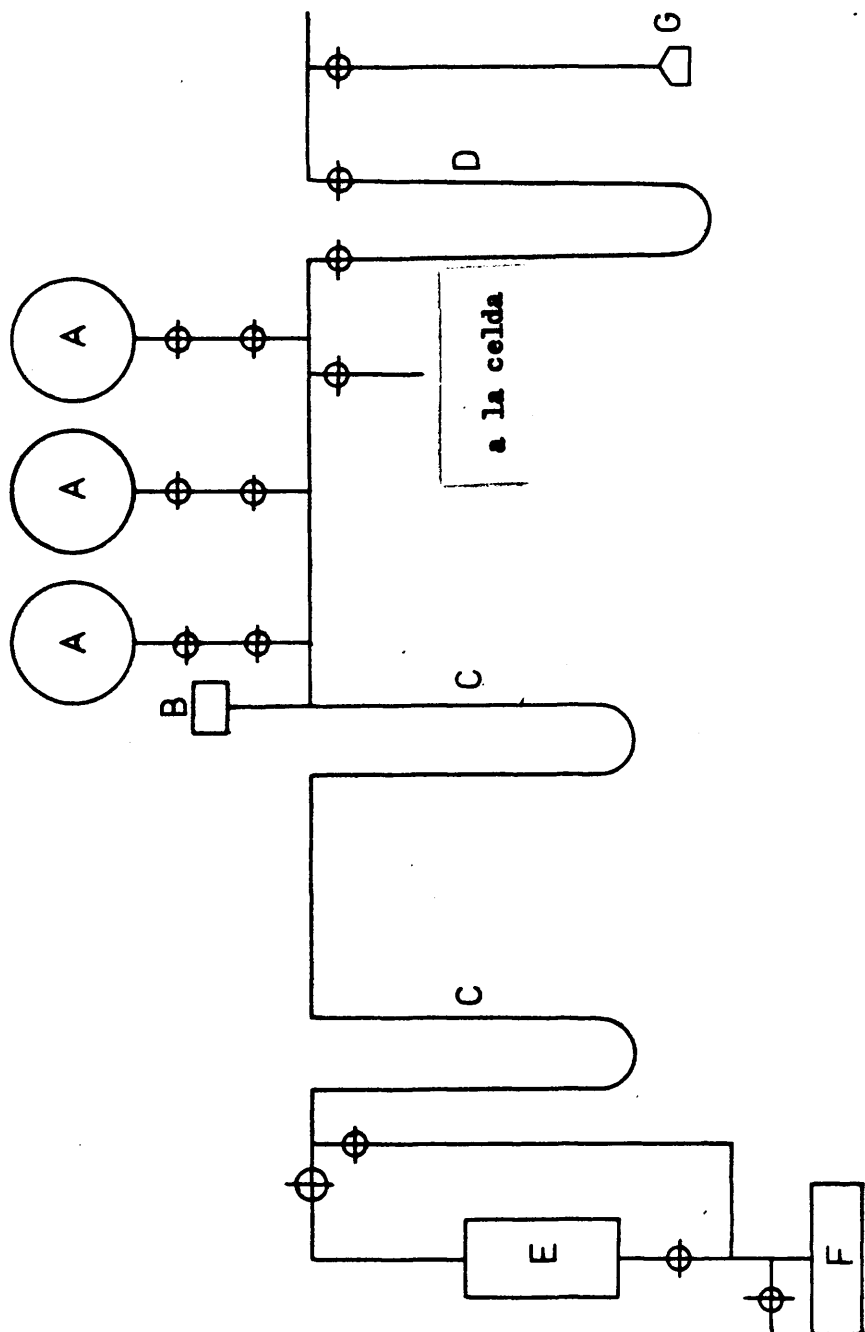


Fig 3.24

Sistema de vacío para la celda de reflectancia
 A) Balones de gases, B) medidor de vacío, C) trampas,
 D) nanómetro de mercurio, E) difusora, F) bomba rotatoria,
 G) sistema de purga

La reflexión especular, conocida también como reflexión regular, se rige por la ecuación de Fresnel, que puede escribirse en la forma ^(161,162)

$$\frac{I}{I_0} = \frac{(n-1)^2 + n^2 k^2}{(n+1)^2 + n^2 k^2} \quad (3.2)$$

donde I es la intensidad de la radiación reflejada, I_0 la intensidad incidente, n el índice de refracción, y k el índice de absorción definido por la ley de Lambert

$$I = I_0 \exp(-4 \pi n k d / \lambda_0)$$

donde λ_0 es la longitud de onda de la radiación incidente (en el vacío) y d es el espesor de la capa sólida.

La reflexión difusa aparece como consecuencia de la penetración de la radiación incidente en el interior de la muestra. Parte de esta radiación retorna a la superficie de la muestra, y es reflejada, después de sufrir múltiples fenómenos de refracción-dispersión en las superficies de las partículas que forman el sólido pulverulento. Esta radiación de retorno constituye la "radiación difusa".

En la práctica, las reflexiones regular y difusa suelen presentarse simultáneamente, dependiendo su

importancia relativa de la naturaleza del medio reflectante. Así, en el caso de materiales muy absorbentes, la reflexión regular se aproxima a la unidad (ec. 3.2), si bien es cierto que la reflexión difusa suele jugar también un papel no despreciable, y ambas deben tratarse conjuntamente. Por otra parte, en el caso de materiales muy poco absorbentes, la reflexión difusa cobra un papel fundamental, siendo la reflexión especular mucho menos importante.

En los casos en que la reflectancia difusa es el fenómeno preponderante es frecuente presentar el espectro en términos de la función de Kubelka-Munk,⁽¹⁶¹⁾ $f(R_\infty)$, definida por

$$f(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / R_\infty \quad (3.3)$$

Esta ecuación es válida para muestras de espesor "infinito", condición ésta que puede suponerse que se cumple para muestras pulverulentas con un espesor de 1 a 3 mm. Todos los espectros que se muestran en esta sección se han representado en términos de la función de Kubelka-Munk frente al número de onda (escala lineal).

La tabla 3.12 muestra las posibles transiciones, y las energías correspondientes, para el ion Co^{2+} en un campo octaédrico (CoO-MgO) y en un campo tetraédrico -

Tabla 3.12

Muestra	Coord.	At. % Co	Autor	Transición (cm ⁻¹)						
				⁴ T _{1g}	⁴ T _{2g}	² T _{1g} y/o ² T _{2g}	⁴ A _{2g}	⁴ T _{1g} (P)	² T ₁	
CoO-MgO	oct.	desconocido	Low (163)	8.500		17.200	18.700	19.600	20.000	
CoO-MgO	oct.	3.0	Camino et al. (164)	8.500		----	----	20.000	----	
CoO-MgO	oct.	desconocido	Pappalardo et al.(165)	8.000		----	----	20.000	----	
CoO-ZnO		0.2	Pappalardo et al.(165)	⁴ A ₂	⁴ T ₂	⁴ T ₁ (F)	⁴ T ₁ (P)			
				4.100		6.100	15.500			
						6.800	16.300			
						7.500	17.650			

(CoO-ZnO), según datos de distintos autores. Las principales transiciones (permitidas por la regla de selección de spin) en un campo octaédrico son ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ y ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. En un campo tetraédrico las principales transiciones permitidas son ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ y ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$.

c) Espectro del óxido de magnesio

Antes de considerar los espectros de las disoluciones sólidas CoO-MgO es interesante observar el espectro de la matriz pura (MgO). En la figura 3.25 se dan los espectros correspondientes a MgO SEM y MgO SEA, tomados a temperatura ambiente en las siguientes condiciones:

- A. MgO SEM en vacío (después de desgrasificar la muestra a 1273 K durante 15 horas).
- B. La misma muestra anterior después de exponerla a la atmósfera durante 14 días.
- C. MgO SEA en vacío (preparado in situ).
- D. Muestra anterior expuesta a la atmósfera durante 5 horas.
- E. Muestra anterior expuesta a la atmósfera durante 14 días.

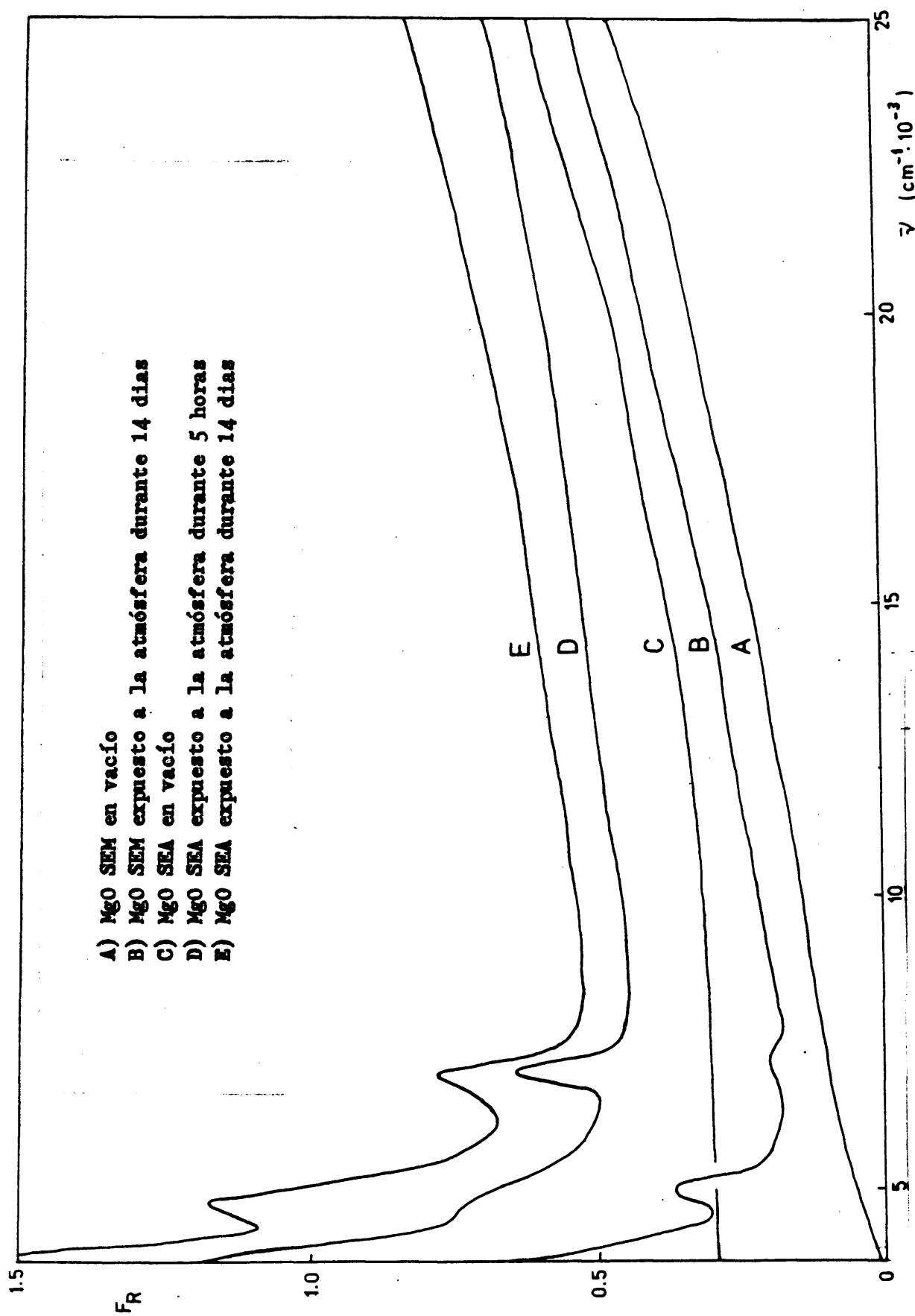


Fig 3.25 Espectros de reflectancia del MgO

Como era de esperar, el espectro a vacío del MgO SEM y -- SEA no presenta ninguna banda en el rango de 25.000 a -- 4.000 cm^{-1} . Después de exponer las muestras a la atmósfera aparecen dos bandas de intensidad media a 7.500 y --- 5.100 cm^{-1} respectivamente, y una tercera banda muy intensa que se extiende hacia el infrarrojo. Estas bandas han sido asignadas ⁽¹⁶⁶⁾ a vapor de agua adsorbido. Como puede observarse, la intensidad de estas bandas es mucho menor en el MgO SEM expuesto a la atmósfera durante 14 días (espectro B) que en el MgO SEA expuesto a la atmósfera durante 5 horas (espectro D). Esta observación confirma la gran habilidad de las muestras SEA para fijar vapor de -- agua atmosférico de modo inmediato.

d) Espectros de las disoluciones sólidas

La figura 3.26 muestra los espectros UV-vis del MCo₃ SEB, SEM y SEA, obtenidos a temperatura ambiente en las siguientes condiciones:

- A. MCo₃ SEB en vacío, después de desgasificar la muestra a 1273 K durante 15 horas.
- B. MCo₃ SEM en vacío, desgasificado a 1273K durante 15 horas.
- C. MCo₃ SEM. La misma muestra anterior expuesta a la atmósfera durante 10 días.

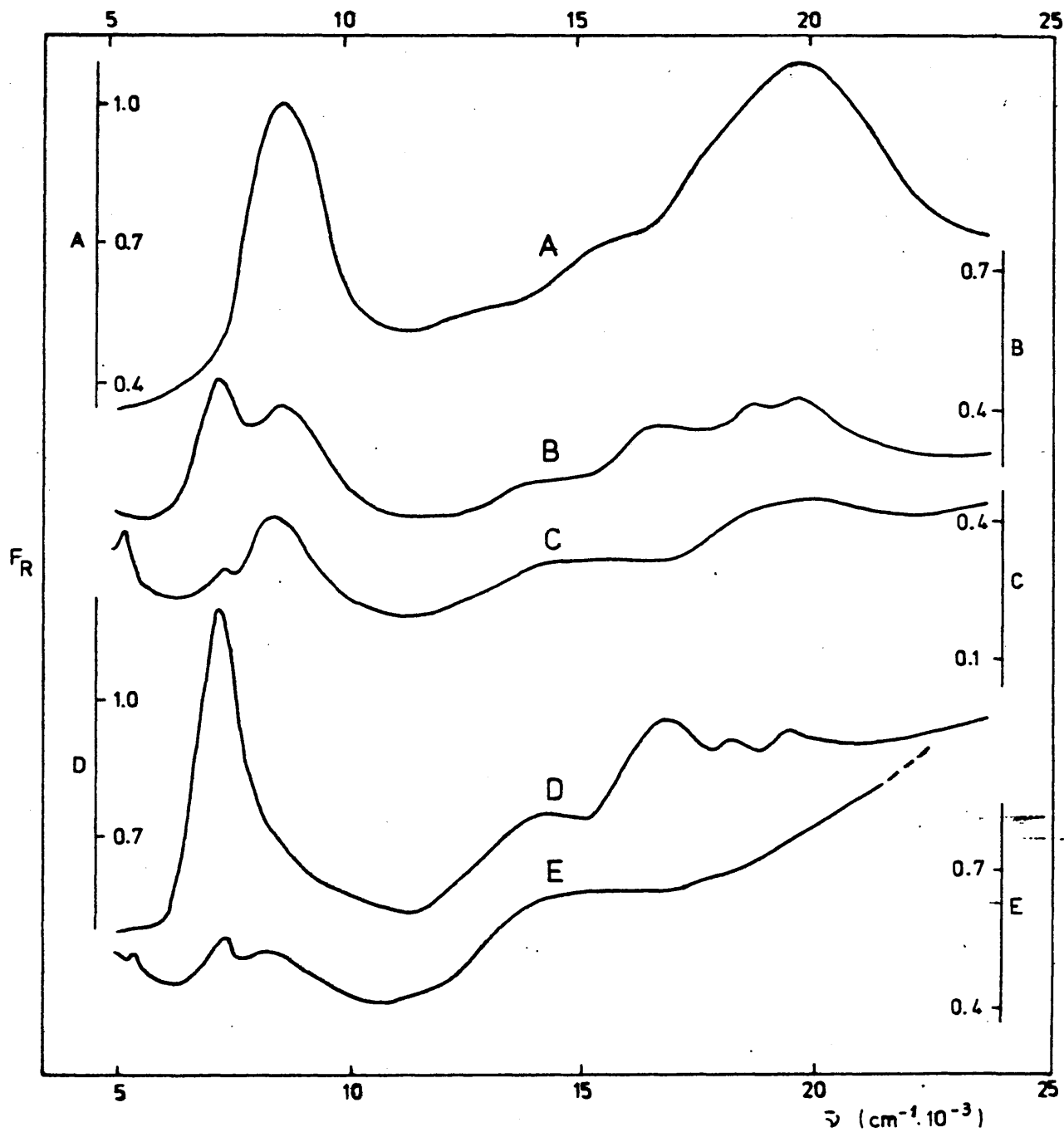


Fig 3.26 Espectros de reflectancia del MCo 3

- A) MCo 3 SEB en vacío
- B) MCo 3 SEM en vacío
- C) MCo 3 SEM expuesto al aire durante 10 días
- D) MCo 3 SEA en vacío
- E) MCo 3 SEA expuesto al aire durante 10 días

D. MCo3 SEA en vacío (muestra preparada in situ).

E. MCo3 SEA. Muestra anterior expuesta a la atmósfera durante 10 días.

El espectro de la muestra MCo3 SEB presenta las dos bandas características del Co^{2+} octaédrico, a --- 8.500 cm^{-1} (${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$), y 19.600 cm^{-1} (${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$). Los espectros de las muestras SEM y SEA presentan, sin embargo, algunas características de especial interés. En el espectro de MCo3 SEA se observa que la banda octaédrica que debería aparecer a 8.500 cm^{-1} está totalmente dominada por una nueva banda (no octaédrica) centrada a 7.100 cm^{-1} ; esta banda presenta no obstante un hombro a 8.500 cm^{-1} . En el caso de la muestra MCo3 SEM el espectro muestra las dos bandas, 7.100 y 8.500 cm^{-1} , con una intensidad comparable. La exposición de las muestras MCo3 SEM y MCo3 SEA a la atmósfera tiene el efecto de reducir considerablemente la banda no octaédrica, dejando el espectro octaédrico al descubierto. Con referencia a la curva D (MCo3 SEA en vacío), puede también observarse que, en la región visible del espectro, aparecen tres bandas nuevas (no octaédricas) centradas a 13.900 , 16.800 y --- 18.300 cm^{-1} , además de la banda octaédrica a 19.600 cm^{-1} . Estas tres bandas nuevas están también presentes, aunque

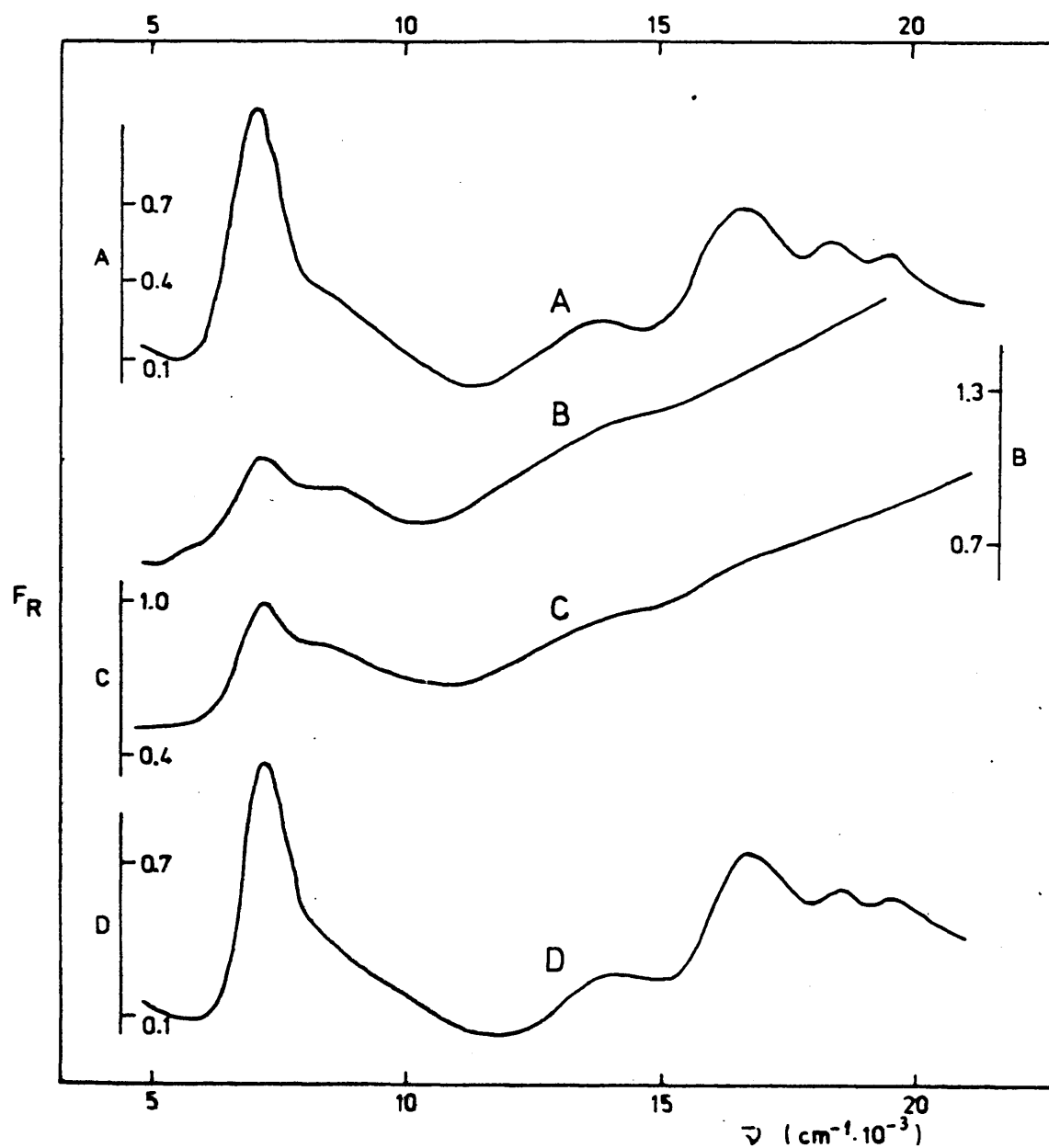
peor definidas, en el espectro a vacío de MCo3 SEM. De nuevo puede observarse que tras la exposición de las muestras a la atmósfera se reducen considerablemente, o desaparecen, las bandas no octaédricas en esta región. La naturaleza de los cromóforos que dan origen a las bandas no octaédricas será discutida en la sección 4.2.6.

e) Estudio del efecto de la adsorción de oxígeno sobre el espectro UV-vis

La figura 3.27 muestra los efectos de la adsorción, y desorción, de oxígeno sobre el espectro UV-vis de una muestra MCo7.5 SEA. Los espectros han sido tomados a temperatura ambiente en las condiciones siguientes:

- A. MCo.7.5 SEA en vacío (Muestra preparada - situ).
- B. MCo7.5 SEA expuesta a 260 torr de oxígeno.
- C. MCo7.5 SEA expuesta a 260 torr de oxígeno y después desgasificada a temperatura ambiente.
- D. MCo7.5 SEA expuesta a 260 torr de oxígeno y desgasificada a 1273 K.

Estos espectros muestran que las cuatro bandas no octaédricas disminuyen considerablemente en inten-



3.27 Espectros de reflectancia del MCo 7.5

- A) MCo 7.5 en vacío
- B) MCo 7.5 después de la admisión de 260 torr de oxígeno
- C) Muestra anterior desgasificada a temperatura ambiente
- D) Muestra anterior desgasificada a 1273 K

sidad, aunque no desaparecen totalmente, al adsorber oxígeno; asimismo puede observarse que tras la desorción a 1273 K se recupera el espectro inicial. Las muestras con oxígeno adsorbido presentan también una banda de absorción muy amplia, que comienza alrededor de los 12.000 cm^{-1} y se extiende hacia el UV. Es probable que esta banda sea debida a un proceso de transferencia de carga (p. ej. $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{Co}(\text{II}) \rightarrow 2\text{O}_{\text{ads.}} + 2\text{Co}(\text{III})$), quizá acompañado por fenómenos de intervalencia.

3.3 Sistema CoAl_2O_4 - CoGa_2O_4 (*)

Las disoluciones sólidas CoAl_2O_4 - CoGa_2O_4 se obtuvieron por reacción en el estado sólido de mezclas mecánicas de óxido de aluminio y óxido de galio impregnadas con nitrato de cobalto (II). La pureza y procedencia de los materiales de partida se muestra en la tabla 3.13.

(*) Este sistema fué estudiado en colaboración con J.L. Rodríguez Blanco a quien el autor manifiesta su gratitud.

Tabla 3.13

Reactivos utilizados en la preparación
de las muestras

Material	Firma suministradora	Pureza nominal
Óxido de aluminio $(Al_2)_3$	Koch-Linght	> 99.99 %
Óxido de galio (Ga_2O_3)	Koch-Light	> 99,9997 %
Nitrato de cobalto $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$	Merck	> 99,8 %

3.3.1 Nomenclatura

Los óxidos mixtos $CoAl_{2-x}Ga_xO_4$ se designaron con las siglas CoAG X, donde X representa la fracción de galio en átomos por fórmula unidad ($0 \leq x \leq 2$). Así, por ejemplo, los óxidos $CoAl_2O_4$, $CoAl_{1,5}Ga_{0,5}O_4$ y $CoGa_2O_4$ reciben la denominación CoAG 0, CoAG 0.5 y CoAG 2, respectivamente.

3.3.2 Preparación de los precursores

Se prepararon, en un mortero de ágata, mezclas mecánicas de Al_2O_3 y Ga_2O_3 (en las proporciones adecuadas para cada muestra), con la cantidad correspondiente de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Las mezclas, una vez homogeneizadas, se sometieron a un tratamiento térmico a 393 K (calefacción lenta) durante 48 horas, al objeto de conseguir la descomposición térmica del nitrato de coabalto. El producto resultante de cada mezcla se homogeneizó de nuevo por molienda en un mortero de ágata.

3.3.3 Preparación de las disoluciones sólidas

Las disoluciones sólidas CoAl_2O_4 - CoGa_2O_4 se prepararon por tratamiento térmico de los precursores a 1473 K en aire. Este tratamiento fue interrumpido varias veces para homogeneizar las muestras y seguir el progreso de la reacción mediante difracción de rayos X. El tiempo necesario para reacción completa osciló entre 70 y 300 horas (la reacción se hace más lenta a medida que aumenta el contenido en óxido de galio).

3.3.4 Parámetros reticulares

Antes de proceder a la determinación de los parámetros reticulares se sometieron todas las muestras a un tratamiento de recocido a 1073 K, seguido de enfriamiento brusco por inmersión en agua. Una de las muestras (CoAl_2O_4) fué también recocida a 1473 K (50 horas) y enfriada del mismo modo.

El parámetro de red, a_0 , de cada muestra se obtuvo por difracción de rayos X usando un difractómetro Philips PW 1050/25 equipado con monocromador de grafito y radiación CuK_α . Con objeto de obtener una mayor precisión en la determinación de a_0 se usó cloruro sódico - como standard interno. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.14. La variación del parámetro de red con la composición de las muestras se representa de forma gráfica en la figura 3.28. El error máximo probable en a_0 se estimó en $\pm 0.001 \text{ \AA}$.

Tabla 3.14

Parámetros de red, a_o , de las disoluciones sólidas



Muestra	a_o (Å)
CoAG 0	8.106
CoAG 0 (*)	8.106
CoAG 0.25	8.132
CoAG 0.50	8.156
CoAG 0.75	8.181
CoAG 1	8.208
CoAG 1.25	8.234
CoAG 1.5	8.268
CoAG 2	8.328

(*) Muestra recocida a 1473 K. Todas las demás lo han sido a 1073 K durante 50 horas.

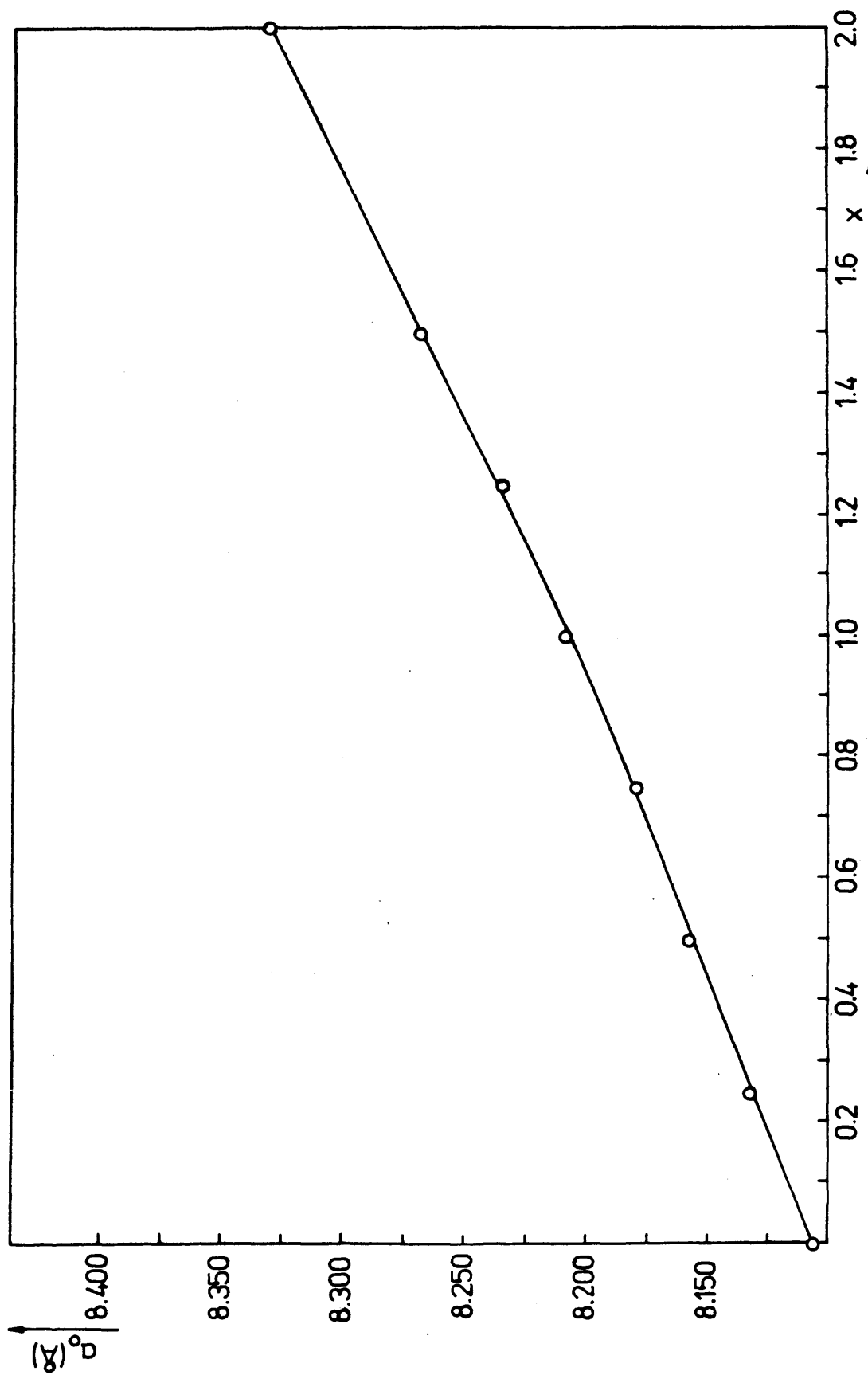


Fig 3.28

Variación del parámetro de red con la composición en las muestras $\text{CoAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$

3.3.5' Parámetro del oxígeno y parámetro de inversión

Los parámetros del oxígeno, (*), u, y de inversión, γ , se determinaron por el método de Furuhashi et al⁽¹⁶⁷⁾. En este método los valores óptimos de u y γ se determinan de modo que se obtenga la mejor linealidad posible en la representación gráfica de la relación --- $\ln(I_{\text{obs}}/I_{\text{cal}})$ frente a $\sin^2\theta/\lambda^2$, de acuerdo con la ecuación:

$$\ln(I_{\text{obs}}/I_{\text{cal}}) = \ln k - 2B(\sin^2\theta/\lambda^2) \quad (3.4)$$

donde

I_{obs} \equiv Intensidad experimental de difracción

I_{cal} \equiv Intensidad teórica

k \equiv Constante de proporcionalidad

B \equiv Factor de temperatura

θ \equiv Angulo de difracción

λ \equiv Longitud de onda de la radiación empleada.

Se usaron para estas determinaciones las reflexiones (220), (422), (440), (620), (644), (800) y -

(*) El parámetro del oxígeno, u, en una espinela se define como la distancia, en unidades a_0 , entre un plano (001) del subretículo tetraédrico y el segundo plano (001) del subretículo aniónico. En una estructura -- ideal este parámetro toma el valor $u = 3/8$.

(844), cuyas intensidades experimentales se determinaron midiendo el área bajo el pico de difracción correspondiente. Los difractogramas fueron obtenidos utilizando un difractómetro Philips PW 1050/25 equipado con portamuestras rotatorio y cristal monocromador de grafito. Las condiciones experimentales de trabajo fueron:

Radiación: CuK_α
 Velocidad del goniómetro: $1/8^\circ/\text{min}$ (2θ)
 Velocidad de la carta: 1 cm/min
 Constante de tiempo : 4s

Las muestras empleadas fueron las mismas que se usaron en la determinación de los parámetros de red; es decir, todas ellas habían sido recocidas a 1073 K y enfriadas bruscamente. En el caso del CoAl_2O_4 se hicieron determinaciones de u y γ tanto sobre la muestra recocida a 1073K como sobre la recocida a 1473 K.

El valor de las intensidades teóricas, I_{cal} , se determinó de acuerdo con la expresión: ⁽¹⁶⁸⁾

$$I_{\text{cal}} = m L_p \left| F(h \ k \ l) \right|^2 \quad (3.5)$$

donde

m \equiv Factor de multiplicidad

L_p \equiv Factores de corrección de Lorentz-Polarización

$F_{h \ k \ l}$ \equiv Factor de estructura

Los valores de m para las distintas reflexiones utilizadas son los que aparecen en la tabla 3.15. Las correcciones de Lorentz y polarización, L_p , se tomaron de las Tablas Internacionales (referencia 168). Los factores de estructura, calculados según la expresión general:⁽¹⁶⁸⁾

$$F_{(hkl)} = G \cos 2\pi \frac{h+k+l}{8} + iG \sin 2\pi \frac{h+k+l}{8} \quad (3.6)$$

donde

$$\begin{aligned} G = & 32 \cos^2 2\pi \frac{h+k}{4} \cos^2 2\pi \frac{h+l}{4} \left\{ \cos 2\pi \frac{h+k+l}{8} (\cos 2\pi ky \cos 2\pi lz \right. \\ & + \cos 2\pi lz \cos 2\pi kz) + \cos 2\pi hy (\cos 2\pi kz \cos 2\pi lx + \cos 2\pi lz \\ & \cos 2\pi kx) + \cos 2\pi hz (\cos 2\pi kx \cos 2\pi ly + \cos 2\pi lx \cos 2\pi ky)) - \\ & - \sin 2\pi \frac{h+k+l}{8} (\sin 2\pi hx (\sin 2\pi ky \sin 2\pi lz + \sin 2\pi ly \\ & \sin 2\pi kz) + \sin 2\pi ky (\sin 2\pi kz \sin 2\pi lx + \sin 2\pi lz \sin 2\pi kx) + \\ & \left. + \sin 2\pi kz (\sin 2\pi kx \sin 2\pi ly + \sin 2\pi lx \sin 2\pi ky)) \right\} \quad (3.7) \end{aligned}$$

son los que aparecen en la tabla 3.16.

Los valores obtenidos para los parámetros - del oxígeno y de inversión de las diferentes muestras se presentan en las tabla 3.17 y 3.18 respectivamente. Las figuras 3.29 y 3.30 muestran la variación de estos parámetros con la composición de las disoluciones sólidas -- correspondientes, mientras que la figura 3.31 muestra un ejemplo típico de ajuste experimental de la ecuación 3.4.

Tabla 3.15

Factores de multiplicidad

Reflexión	m
(220)	12
(422)	24
(440)	12
(620)	24
(642)	48
(800)	6
(844)	24

Tabla 3.16

Factores de estructura

Reflexión	Factor de estructura
(220)	$f_{2+} + \gamma(f_{3+} - f_{2+}) + 4\cos^2 4\pi u f_{ox}$
(422)	$f_{2+} + \gamma(f_{3+} - f_{2+}) + 4\cos 8\pi u f_{ox}$
(440)	$f_{2+} + 2f_{3+} + 4\cos^2 8\pi u f_{ox}$
(620)	$f_{2+} + \gamma(f_{3+} - f_{2+}) + 4\cos 12\pi u \cos 4\pi u f_{ox}$
(642)	$f_{2+} + \gamma(f_{3+} - f_{2+}) + 4\cos 12\pi u \cos 8\pi u \cos 4\pi u f_{ox}$
(800)	$f_{2+} + 2f_{3+} + 4\cos 16\pi u f_{ox}$
(844)	$f_{2+} + 2f_{3+} + 4\cos 16\pi u \cos^2 8\pi u f_{ox}$

f_{2+} = Poder de difracción del catión divalente.

f_{3+} = Poder de difracción del catión trivalente.

f_{ox} = Poder de difracción del anión.

Tabla 3.17

Parámetro de oxígeno

Muestra	u
CoAG 0	0.388
CoAG 0 ^(*)	0.388
CoAG 0.25	0.386
CoAG 0.50	0.384
CoAG 0.75	0.382
CoAG 1	0.381

(*) Muestra recocida a 1473 K. Todas las demás han sido recocidas a 1073 K.

Tabla 3.18

Parámetro de inversión

Muestra	γ
CoAG 0	0.29
CoAG 0 (*)	0.31
CoAG 0.25	0.25
CoAG 0.5	0.32
CoAG 0.75	0.42
CoAG 1	0.50

(*) Muestra recocida a 1473 K. Todas las demas han sido
recocidas a 1073 K.

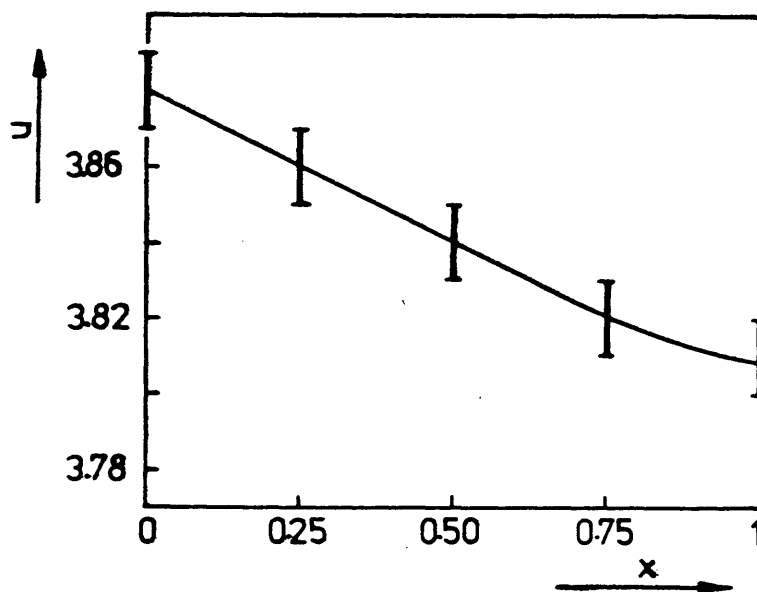


Fig 3.29

Variación del parámetro del oxígeno con la
composición en las muestras $\text{CoAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$

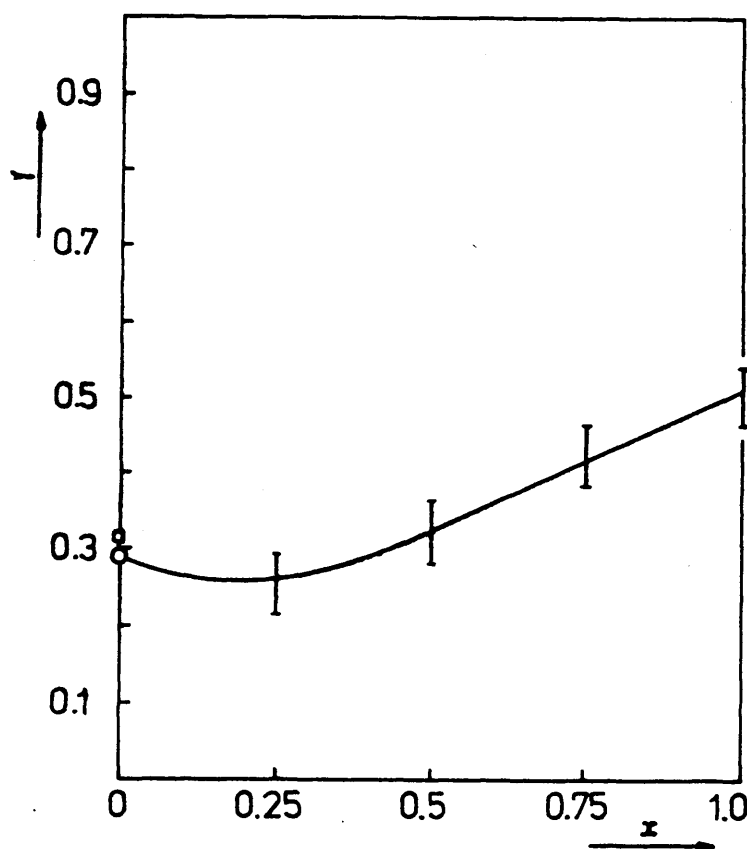


Fig 3.30

Parámetro de inversión frente a la composición
para las muestras $\text{CoAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$

Muestra recocida a 1473 K. Las demás
muestras fueron recocidas a 1073 K

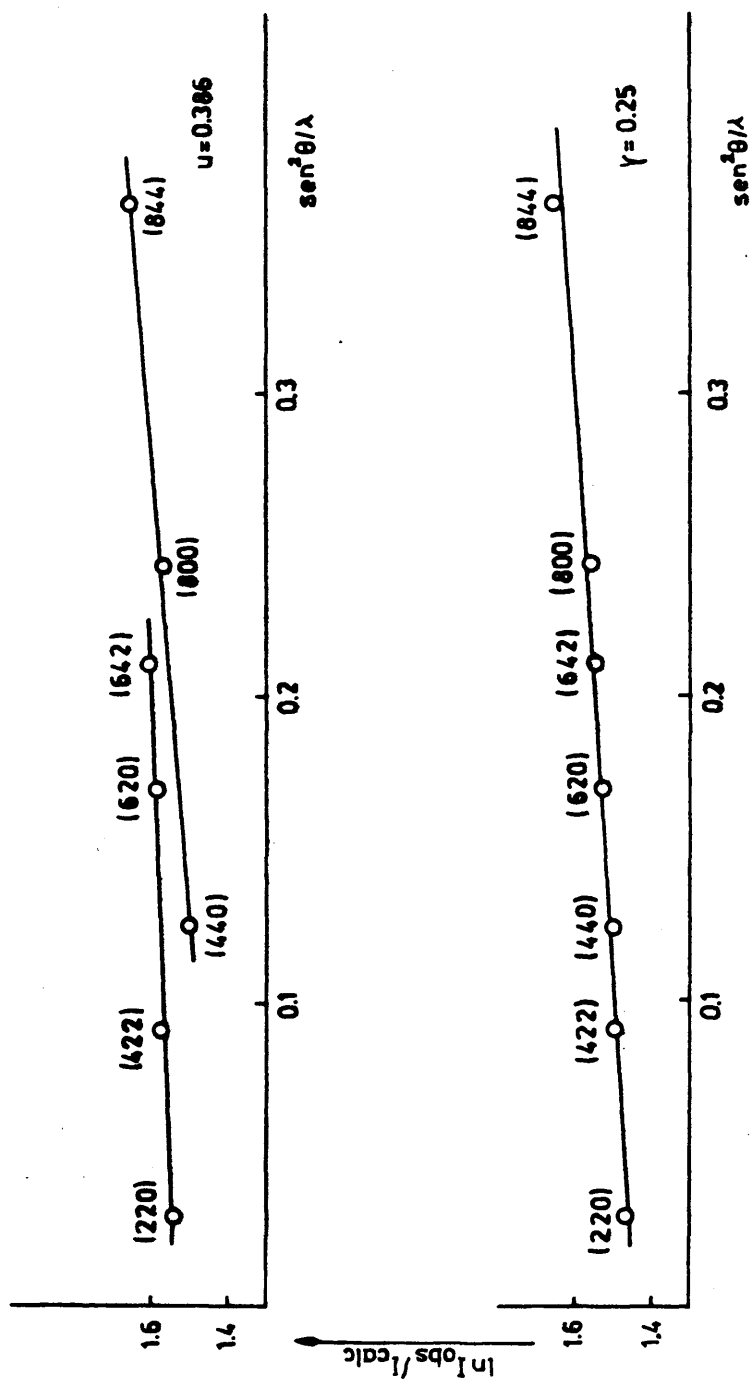


Fig 3.31
Ajuste típico de los parámetros u y γ
(Muestra CoAG 0.25)

3.4 Sistema CuIn_2O_4 - CdIn_2O_4

Las muestras en este sistema se prepararon por reacción en el estado sólido entre los óxidos correspondientes. Se obtuvieron tres series distintas de muestras, clasificadas según el tratamiento térmico de las mezclas de óxidos iniciales. Estos tratamientos fueron:

- i) 1173 K en aire
- ii) 1223 K en aire
- iii) 1323 K en oxígeno

3.4.1 Nomenclatura

Los óxidos mixtos CuIn_2O_4 - CdIn_2O_4 se designaron con las siglas CI_{Cu} X, donde X representa el contenido nominal en cobre, expresado como fracción molar. Para diferenciar entre sí las tres series de muestras antes citadas, se añaden a estas siglas las letras TB, TM o TA, según que la temperatura de preparación sea 1173, 1223, o 1323 K respectivamente. Las muestras de indato de cadmio puro (CdIn_2O_4), preparadas en las mismas condiciones, se designaron CI(TB), CI(TM) y CI(TA) respectivamente.

3.4.2 Preparación del indato de cadmio

El indato de cadmio (CdIn_2O_4) se preparó -- por reacción en el estado sólido entre In_2O_3 y CdO . El óxido de cadmio fué suministrado por Johnson and Matthey, y su contenido en impurezas se refiere en la tabla 3.19; el óxido de indio fue suministrado por Koch-Light, y poseía una pureza nominal de 99.999 %.

Tabla 3.19

Material	Firma	Impurezas	
	Suministradora	C (ppm)	
Óxido de cadmio	Johnson y Matthey	Aluminio	5
		Calcio	4
		Silicio	1
		Hierro	< 1
		Cromo	< 1
		Cobre	< 1
		Magnesio	< 1

En un primer experimento se mezclaron íntimamente cantidades equimolares de CdO e In_2O_3 (usando un mortero de ágata), y la mezcla, contenida en un crisol -

de platino, se introdujo en un horno eléctrico calentado a 1173 K. Se siguió el progreso de la reacción sacando la muestra del horno cada cinco horas, moliéndola, y tomando difractogramas de rayos X que se compararon con el difractograma de la mezcla inicial de óxidos. Después de 25 horas de reacción se vió que el difractograma ya no contenía líneas de óxido de cadmio, pero, junto con las líneas correspondientes a la fase espinela (CdIn_2O_4), -- aparecía un vestigio de la línea más intensa de óxido de indio (figura 3.32). Esta línea residual no desapareció aún después de 25 horas adicionales de tratamiento térmico a 1173 K. Repetidos intentos de preparar CdIn_2O_4 por este procedimiento llevaron siempre al mismo resultado final, es decir, el producto siempre contenía un ligero exceso de óxido de indio. Esto llevó a la conclusión de que durante el tratamiento térmico se volatilizaba una pequeña cantidad de óxido de cadmio, dejando el producto final con el correspondiente exceso de óxido de indio. Se hicieron intentos para evitar la pérdida de óxido de cadmio encerrando la mezcla de reacción en una ampolla de sílice, pero no se obtuvo el resultado apetecido. Estos experimentos previos pusieron de manifiesto la necesidad de arbitrar un procedimiento que evitase la pérdida por volatilización del parte del óxido de cadmio presente en la mezcla inicial de reacción. Este procedimiento fue como sigue:

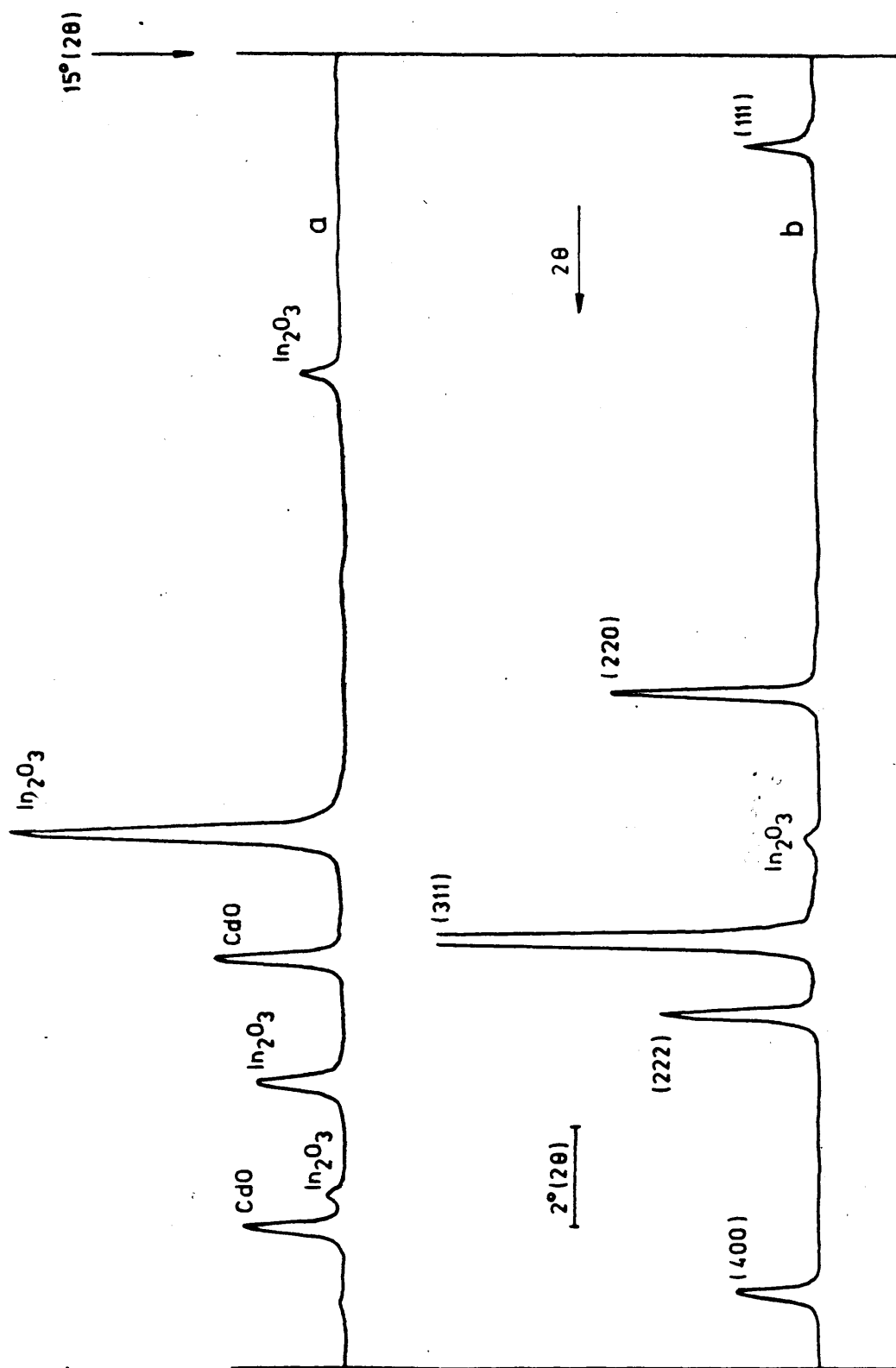


Fig 3.32

Difractogramas (Cu K α) de
 a) CdO/In₂O₃ (mezcla inicial), b) CdIn₂O₄

La mezcla de reacción, contenida en un crisol de platino, se colocó a unos 6 cm del extremo cerrado de un tubo de sílice (Figura 3.33), en el fondo de este tubo se puso óxido de cadmio puro, y el dispositivo se introdujo verticalmente en un horno eléctrico de modo que el fondo del tubo de sílice ocupase la parte central del horno, mientras que el crisol con la mezcla de reacción quedaba cercano a un extremo. Con este montaje experimental se aprovechaba el gradiente de temperaturas a lo largo del horno para conseguir que la mezcla de -- reacción quedase rodeada de una atmósfera saturada con - vapor de óxido de cadmio. En la figura 3.34 se muestra - una gráfica del gradiente de temperaturas a lo largo del horno (medido con un termopar de platino-platino radio - 13 %). De esta gráfica puede deducirse que, en las condiciones experimentales reseñadas, la diferencia de temperaturas entre el óxido de cadmio puro y la mezcla de -- reacción era de unos 75 K.

Usando el montaje experimental que se acaba de describir se sometió una mezcla equimolecular de CdO e In_2O_3 a tratamiento térmico a 1173 K, siguiendo el progreso de la reacción del mismo modo que se describió anteriormente. Al cabo de 25 horas se encontró que la reacción había sido completa, y el difractograma del producto mostraba únicamente las líneas correspondientes al -- CdIn_2O_4 (Figura 3.35). La muestra obtenida, que presenta

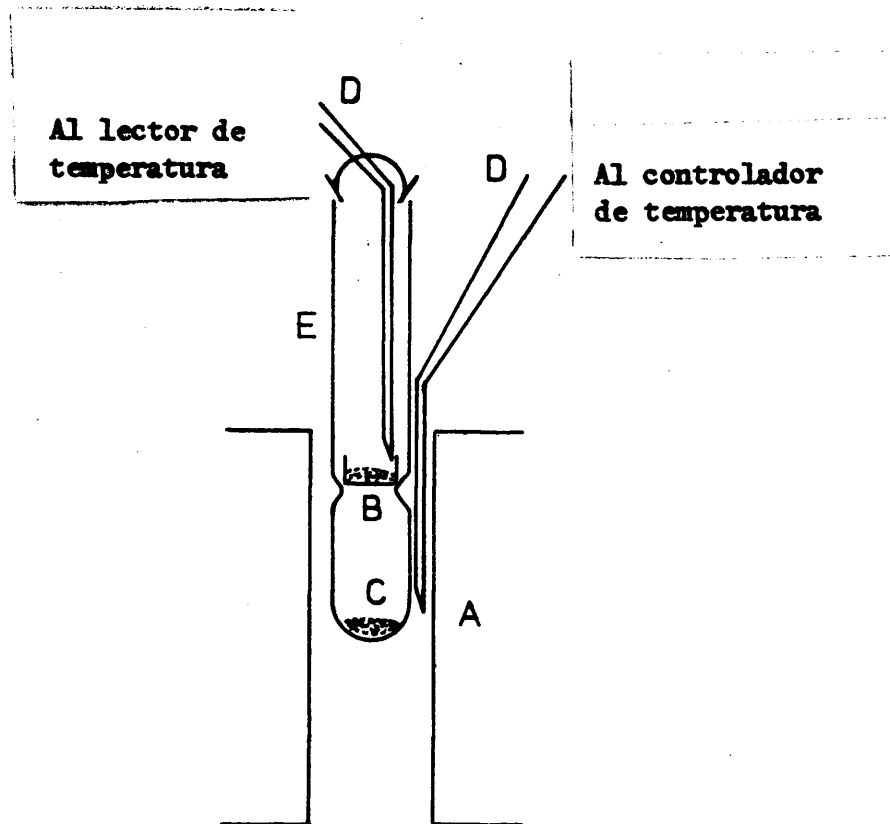


Fig 3.33

Dispositivo experimental para la preparación de CdIn_2O_4
 y $\text{Cu Cd}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_2$ en aire

- A) Horno eléctrico
- B) Navecilla de platino
- C) Oxido de cadmio
- D) Termopares
- E) Tubo de cuarzo

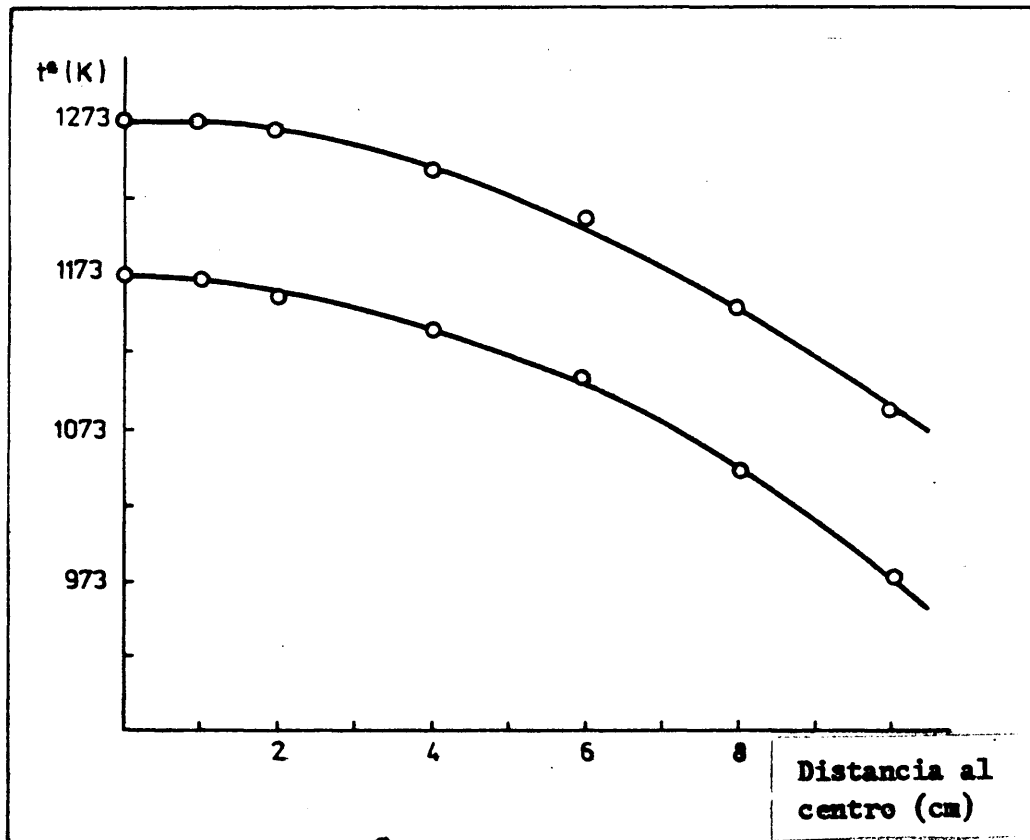


Fig 3.34

Gradientes de temperatura a lo largo del horno

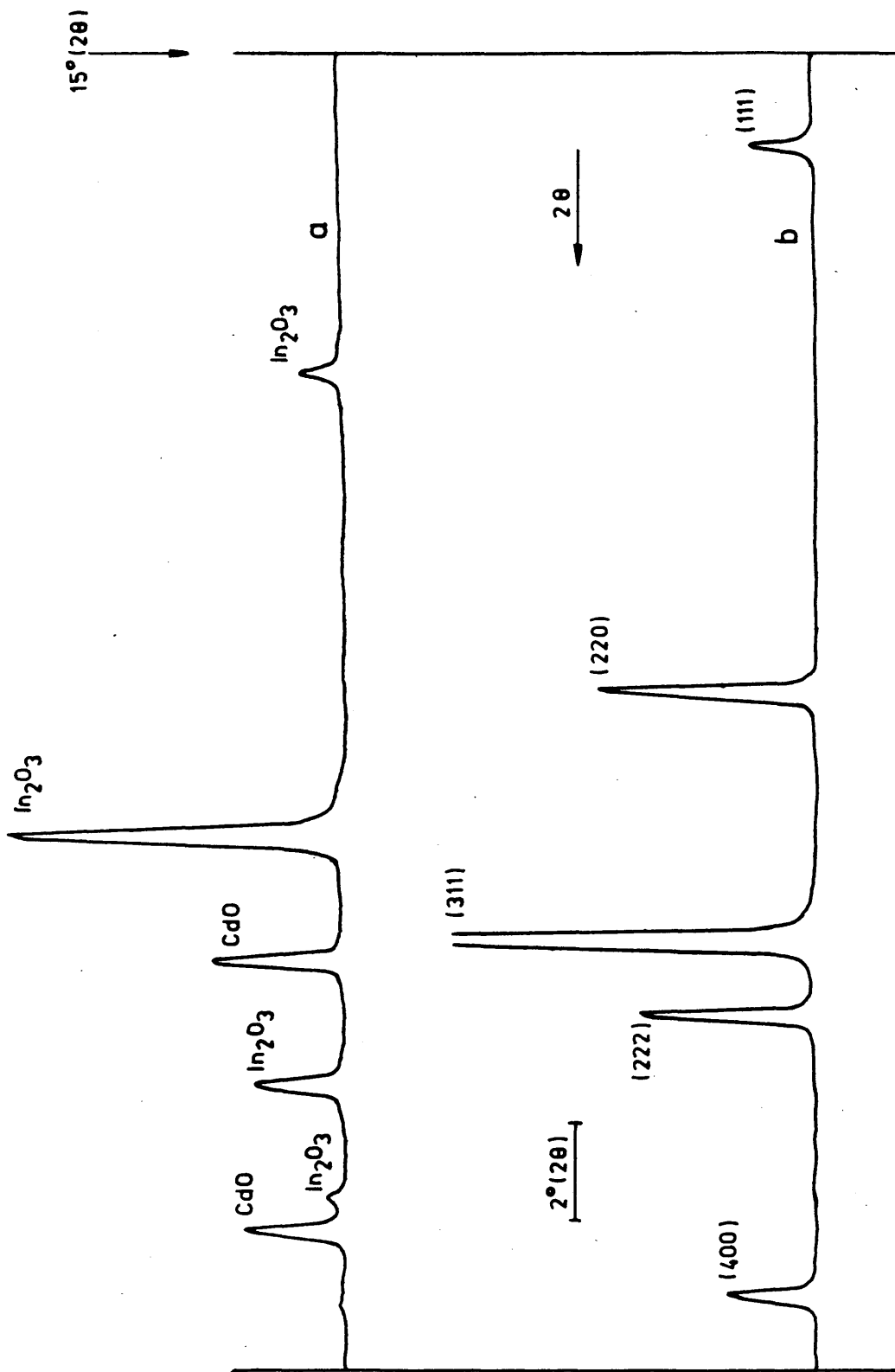


Fig 3.35
 Diffractogramas (Cu K α) de
 a) $\text{CdO}/\text{In}_2\text{O}_3$ (mezcla inicial), b) CdIn_2O_4

ba color amarillo, se denominó CI(TB). Durante el período de reacción se controló la temperatura del horno con una unidad electrónica Skil S9C/S125, mientras que la temperatura de los óxidos reaccionantes se midió con un termopar de cromel-alumel conectado a un potenciómetro - Cropico P6.

Por el mismo procedimiento descrito se prepararon tres nuevas muestras de CdIn_2O_4 a temperaturas de 1073, 1223 y 1323 K, con tiempos de reacción de 120, 15 y 6 horas respectivamente. La muestra preparada a 1223 K se designó con las siglas CI(TM). Todas estas muestras presentaron el mismo color amarillo que la CI(TB). Finalmente, con objeto de reproducir las mismas condiciones con que luego se prepararían las disoluciones sólidas de alta temperatura, se obtuvo una nueva muestra de CdIn_2O_4 (CI(AT)) a 1323 K en atmósfera de oxígeno. Esta atmósfera de oxígeno fué necesaria para prevenir la descomposición térmica del óxido de cobre (II) durante la preparación de las disoluciones sólidas (Sección 3.4.6). El montaje experimental usado en este caso aparece esquematizado en la figura 3.36. La mezcla de reacción fué introducida en una ampolla de sílice llena de oxígeno (presión atmosférica) que se selló a continuación. Un alargamiento en la parte inferior de la ampolla permitió colocar el óxido de cadmio puro, destinado a mantener una atmósfera saturada en su vapor durante el

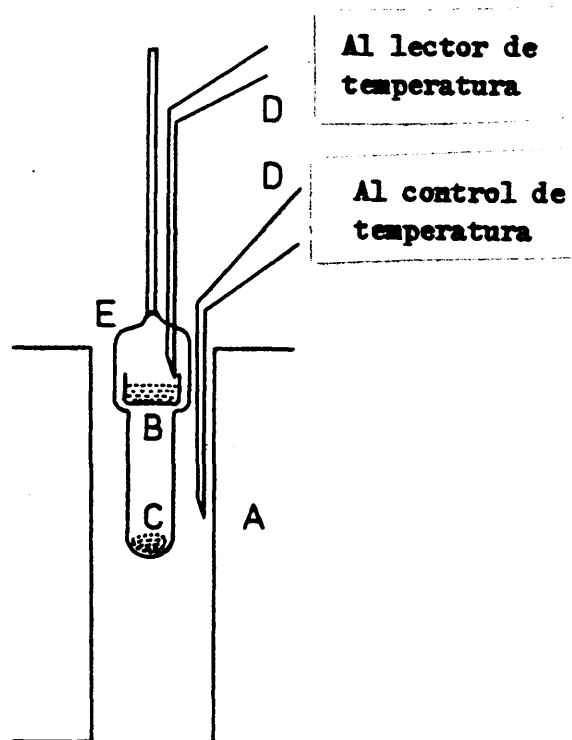


Fig 3.36

Dispositivo experimental para la preparación
de $\text{Cu Cd}_{1-x} \text{In}_{2x} \text{O}_4$ en oxígeno

- A) Horno eléctrico
- B) Navecilla de platino
- C) Oxido de cadmio
- D) Termopares
- E) Ampolla de cuarzo

tratamiento térmico. Al final del período de reacción -- se enfrió bruscamente la muestra por inmersión de la ampolla en una mezcla de agua y hielo. Esta muestra pre-- sentó un color pardo-amarillo.

3.4.3 Análisis químico

El análisis químico de las muestras CI(TB) y CI(TM) se llevó a cabo como sigue:

Una porción conocida de cada muestra se disolvió en HCl 1:1 y la solución se enrasó a 250 ml con agua destilada. 20 ml de esta disolución se valoraron - con AEDT 0.02M a pH7 (tampón de acetato amónico) usan-do 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) como indicador del - punto final; de esta forma se valoran conjuntamente cadmio e indio.^(169,170) Sobre otros 20 ml de disolución se añadió un fuerte exceso de cianuro potásico y después - se valoró con AEDT como anteriormente; el cianuro potá- sico enmascara al cadmio por lo que, de esta forma, se valora sólo el indio.⁽¹⁷¹⁾ Por combinación de ambos re- sultados se obtuvieron los contenidos en cadmio en cada muestra. (Tabla 3.20).

Tabla 3.20

Análisis químico del CdIn_2O_4

Muestra	<u>$\text{Cd}(\text{g.mol}^{-1})$</u>		<u>$\text{In}(\text{g.mol}^{-1})$</u>		<u>In/Cd</u>	
	1	2	1	2	1	2
CI(TB)	114.88	112.40	233.66	229.64	2.034	2.043
CI(TA)	113.21	112.40	231.27	229.64	2.043	2.943

1: Valor encontrado

2: Valor teórico

3.4.4. Estructura cristalina y parámetro reticular del CdIn_2O_4

Las muestras de CdIn_2O_4 fueron examinadas por difracción de rayos X mediante el método de Debye - Scherrer. Se usaron capilares Lindemann de 0.3 mm de diámetro montados en una cámara de 114.6 mm. con la película en posición asimétrica. La exposición se hizo con radiación Cu K α filtrada por níquel, y se midió la temperatura con un termómetro de máxima y mínima; las variaciones no fueron en ningún caso superiores a $\pm 1\text{K}$.

Todas las líneas que aparecieron en el diagrama de difracción pudieron ser indexadas en el sistema cúbico, y las extinciones sistemáticas resultaron -- consistentes con el grupo espacial $Fd3m$, es decir, los índices de todas las líneas observadas cumplían las condiciones:

$$hkl: \quad h+k, k+l, l+h = 2n$$

$$hhl: \quad l+h = 2n$$

$$Ok1: \quad (k, l = 2n); k+l=4n$$

La tabla 3.21 presenta los espaciados, índices, e intensidades relativas de una muestra de ---- $CdIn_2O_4$ preparada a 1073 K en aire. Para comparación se dan también los datos de Skribljak et al. ⁽⁷⁵⁾ de una --- muestra preparada en condiciones análogas.

El parámetro reticular, a_0 , del $CdIn_2O_4$ se calculó a partir de las reflexiones de ángulo elevado - ($55^\circ < \theta < 85^\circ$), usando la extrapolación de Nelson-Riley para deducir el valor de a_0 correspondiente a un ángulo de difracción teórico de 90° . Un ejemplo de esta extrapolación gráfica aparece en la figura 3.37. Finalmente, el valor calculado de a_0 se normalizó al correspondiente a 294 K tomando para el coeficiente de expansión tér mica el valor de $7.3 \times 10^{-5} \text{ }^\circ \text{Å}$ por grado (Sección 3.4.5). Los resultados se presentan en la tabla 3.22. El error máximo probable se estimó en $\pm 0.0001 \text{ }^\circ \text{Å}$.

Datos cristalograficos para el CdIn₂O₄

d(Å) ^o		hkl	I/I	
Trabajo presente (Cu K _α)	Skrabljak et al. (Mo K _α)		Trabajo presente	Skrablja et al
--	5.31	111	--	14
3.215	3.23	220	30	40
2.745	2.757	311	100	100
2.630	2.620	222	25	30
2.280	2.287	400	20	25
--	1.973	331	--	4
1.864	1.863	422	20	25
1.759	1.755	511	60	50
1.616	1.609	440	70	50
1.547	1.536	531	10	4
1.448	1.438	620	15	6
1394	1.381	533	40	45
13379		622	40	
--	1.318	444	--	10
--	1.275	711	--	6
1.223	1.216	642	30	12
--	1.186	731	--	45
--	1.136	800	--	16
--	1.071	822	--	6
1.0575	1.050	751	40	35
1.0506	--	662	15	--
--	1.024	840	--	6
0.9604	0.953	931	15	18
0.9350	0.931	844	20	20
0.8985	--	1020	15	--
0.8857	---	951	40	--
0.8817	--	1022	20	--
0.8366	--	1042	15	--
0.8263	--	1111	30	--
0.8100	--	880	30	--
0.7858	--	1060	20	--
0.7774	--	1133	50	--
0.7746	--	1062	40	--

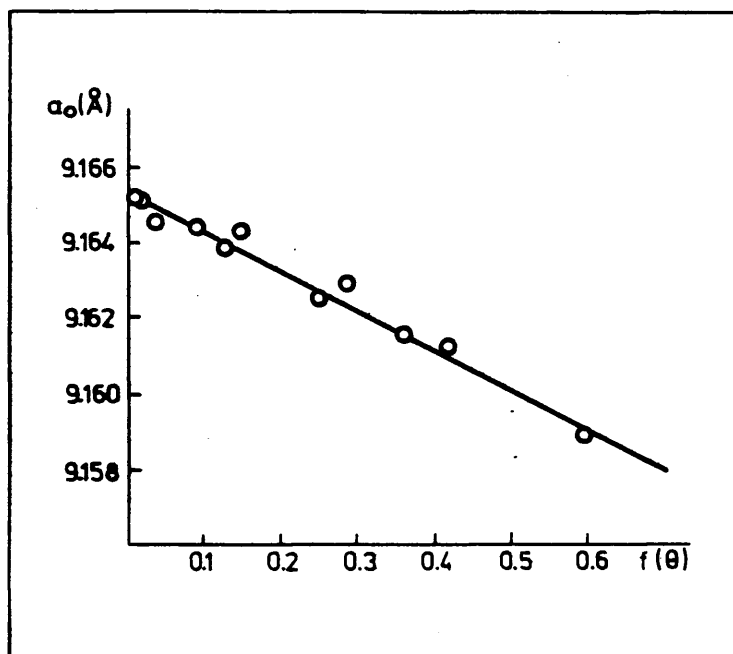


Fig 3.37

Extrapolación de Nelson-Riley para el CdIn_2O_4

Tabla 3.22

Parámetro reticular, a_0 , del CdIn_2O_4

Muestra	Condiciones de preparación	a_0 (Å)
CdIn_2O_4	1073 K (aire)	9.1653
CdIn_2O_4	1173 K (aire)	9.1652
CdIn_2O_4	1223 K (aire)	9.1653
CdIn_2O_4	1323 K (aire)	9.1653
CdIn_2O_4	1323 K (oxígeno)	9.1635

Una mezcla mecánica de CdO e In_2O_3 , en la proporción molar 0.8:1, fué sometida a tratamiento térmico en aire, a 1223 K durante 25 horas. El diagrama -- Debye-Scherrer del producto resultante demostró la existencia de las fases cristalinas CdIn_2O_4 e In_2O_3 . El parámetro reticular de la fase CdIn_2O_4 , sin embargo, resultó ser de $a_0 = 9.1653 \text{ Å}$. Un tratamiento térmico análogo de una mezcla de CdO e In_2O_3 en la proporción mo--

lar 1:0.8 dió como resultado una muestra que contenía - las fases cristalinas CdIn_2O_4 y CdO . El parámetro reticular de la fase CdIn_2O_4 fué también de 9.1653 \AA . Estos resultados sugieren que no existe solubilidad apreciable de ninguno de los dos óxidos (CdO , In_2O_3) en el CdIn_2O_4 .

3.4.5 Expansión térmica del CdIn_2O_4

Para la determinación del coeficiente de - expansión térmica del indato de cadmio (mediante difracción de rayos X) se usó una cámara de alta temperatura Unicam S150 de 190 mm de diámetro que se calibró con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las determinaciones se hicieron sobre una pequeña porción de la muestra CI(TM) sellada en un tubo de sílice de 0.5 mm de diámetro. Las exposiciones se hicieron en un rango de temperaturas comprendido entre 294.5 y 1390 K, usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ filtrada por níquel. Los parámetros reticulares se calcularon a partir de las componentes α_1 de las reflexiones de ángulo elevado. Los resultados obtenidos se exponen en la tabla 3.23, mientras que la figura 3.38 muestra una representación gráfica de a_0 en función de la temperatura. De esta representación se deduce para el coeficiente de expansión térmica el valor de $7.3 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{A}$ por grado. En la bibliografía no existen datos sobre el valor de este coeficiente.

Tabla 3.23

Expansión térmica del CdIn_2O_4

Temperatura (K)	a_0 (Å)
(± 5)	(± 0.004)
294.5	9.165
519	9.184
678	9.195
1084	9.222
1245	9.235
1390	9.247 (*)

3.4.6 Preparación de las disoluciones sólidas

Las disoluciones sólidas $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{In}_2\text{O}_4$ se obtuvieron a partir de mezclas mecánicas de los óxidos, CuO , CdO , e In_2O_3 , en proporción conveniente. Los óxidos de cadmio e indio fueron suministrados por Johnson and Matthey y por Koch-Light respectivamente (Sección 3.4.2); el óxido de cobre fue suministrado también por

(*) Debido al ensanchamiento de banda producido por agitación térmica, este valor tiene unos límites de error probable de ± 0.01 Å.

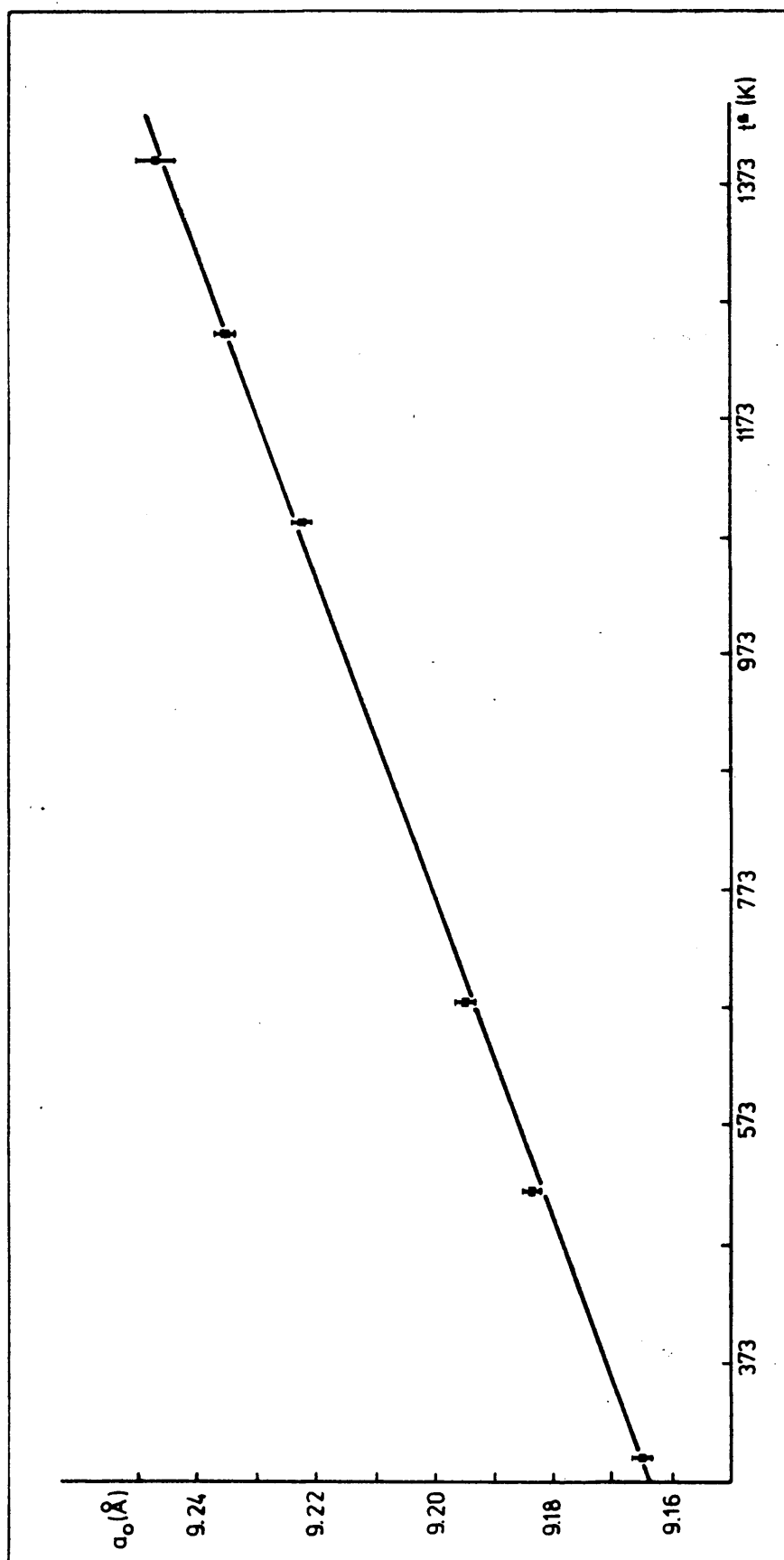


Fig 3.38
Expansión térmica del CdIn_2O_4

Johnson and Matthey, y su contenido en impurezas se da en la tabla 3.24.

En todos los casos los óxidos fueron mezclados íntimamente en un mortero de ágata y la mezcla transferida luego a un crisol de platino para su tratamiento térmico. Las condiciones de este tratamiento fueron idénticas a las descritas en la sección 3.4.2. Se utilizó también el mismo montaje experimental.

Tabla 3.24

Material	Firma suministradora	Impurezas (ppm)
Oxido cúprico	Johnson and Matthey	Silicio 3
		Hierro 2
		Calcio 1
		Plata 1
		Magnesio <1
		Sodio < 1

Se prepararon tres series de muestras, designadas con las letras TB, TM, y TA, según que la tem-

temperatura de calcinación fuese 1173, 1223, o 1323 K respectivamente. Los tiempos de reacción para estas series resultaron ser, respectivamente 25, 15, y 6 horas. En todos los casos el tratamiento térmico fue interrumpido una o dos veces para someter las muestras a molienda y homogeneizado. El enfriamiento final se hizo por inmersión de las muestras en una mezcla de agua y hielo.

3.4.7 Análisis químico

El contenido en cobre de las muestras se analizó mediante absorción atómica, con un espectrómetro Hilger Watts H1170, usando la línea de 3248 Å del cobre. El resultado promedio de tres determinaciones para cada muestra se da en la tabla 3.25, como puede observarse, hay un buen acuerdo entre la cantidad de cobre puesta en la mezcla inicial y la encontrada en el producto. La tabla 3.25 refiere también el color presentado por cada muestra.

Tabla 3.25

Muestra	Mol CuO en la mezcla inicial	Mol CuO encontrado en el producto	Color
CICu 0.5(TB)	0.5	0.5	amarillo claro
CICu 1(TB)	1.0	1.1	amarillo
CICu 2(TB)	2.0	2.0	amarillo
CICu 4(TB)	4.0	3.9	amarillo
CICu 10(TB)	10.0	9.8	verde- amarillo
CICu 2.8(TM)	2.8	2.8	amarillo
CICu 4(TM)	4.0	3.9	amarillo
CICu 10(TM)	10.0	--	verde- amarillo
CICu 2(TA)	2.0	1.9	amarillo oscuro
CICu 4(TA)	4.0	3.9	amarillo oscuro
CICu 15(TA)	15.0	14.9	verde - amarillo

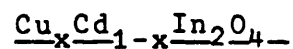
3.4.8 Parámetros reticulares de las muestras $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{In}_2\text{O}_4$

Los parámetros reticulares fueron determinados por el método de Debye-Scherrer en las mismas condiciones experimentales reseñadas en la sección 3.4.4. - En la normalización a 294 K se tomó el valor de $7.3 \times 10^{-5} \text{ Å}^\circ$ por grado para el coeficiente de expansión térmica. Aunque este valor es el correspondiente al indato de cadmio puro (Sección 3.4.5), cabe suponer que sea una buena aproximación para las disoluciones sólidas, sobre todo habida cuenta que la fracción de Cd^{2+} reemplazada por Cu^{2+} ha sido pequeña en todos los casos.

En la tabla 3.26 se presentan los valores de a_0 para las distintas muestras, y en la figura 3.39 aparece la representación gráfica del parámetro de red frente a la composición. En esta gráfica se puede observar que los límites de solubilidad se establecen a 2.4, 2.9, y 5.2 mol % de cobre, a las temperaturas de 1173, 1223, y 1323 K respectivamente.

Tabla 3.26

Parámetros reticulares de las muestras



Muestra	Mol % CuO	a_o (Å)
		(± 0.0001)
CI (TB)	0.0	9.1652
CICu 0.5(TB)	0.5	9.1639
CICu 1(TB)	1.1	9.1629
CICu 2(TB)	2.0	9.1613
CICu 4(TB)	3.9	9.1602
CICu 10(TB)	9.8	9.1603
CI(TM)	0.0	9.1653
CICu 2.8(TM)	2.8	9.1596
CICu 4(TM)	3.9	9.1593
CICu 10(TM)	---	9.1592
CI (TA)	0.0	9.1635
CICu 2(TA)	1.9	9.1595
CICu 4(TA)	3.9	9.1555
CICu 15(TA)	14.9	9.1532

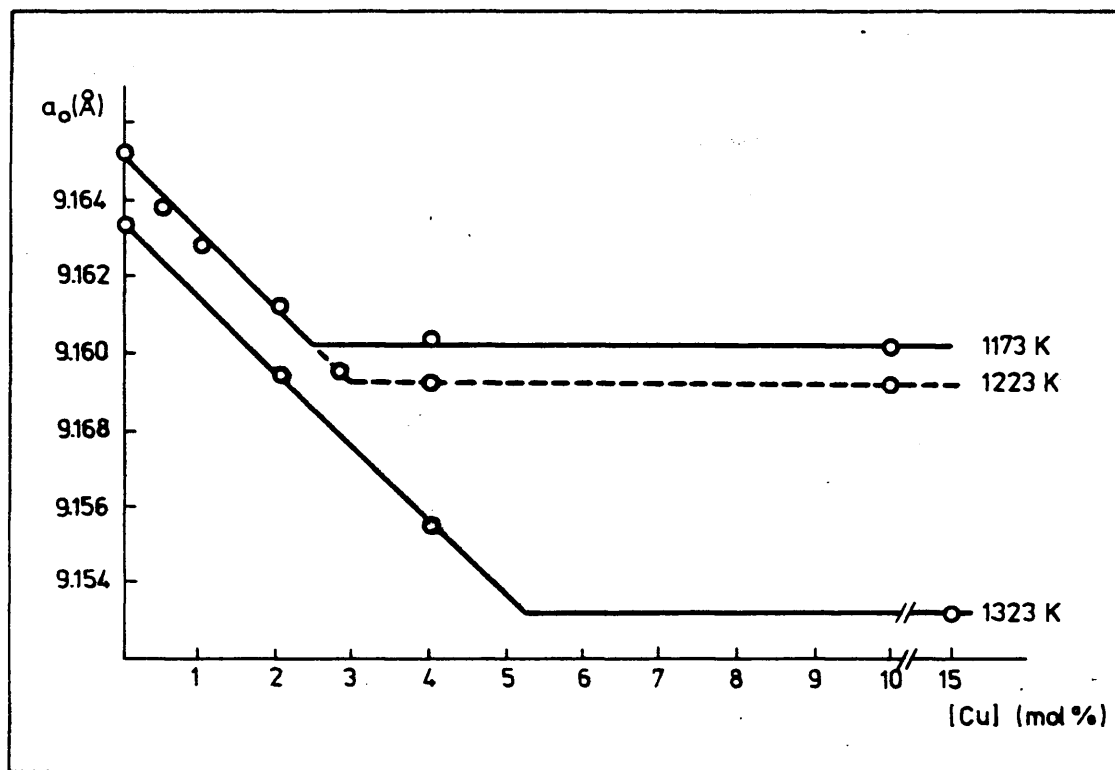


Fig 3.39

Parámetros reticulares de las muestras $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{In}_2\text{O}_4$
 en función del contenido en cobre

3.4.9 Espectroscopia UV-vis (*)

En un intento de determinar, de modo semicuantitativo, la distribución de los cationes Cu^{2+} entre los huecos tetraédricos y octaédricos de la espinela resultante, se obtuvieron espectros UV-vis de las muestras CICu 1 (TB), CICu 2(TB) y CICu 4 (TA). Se usó para esto un espectrómetro Pye Unicam SP700, con óxido de magne--sio como referencia en la celda de reflectancia. Los espectros obtenidos se muestran en la figura 3.40, junta--mente con los correspondientes al CdIn_2O_4 y al CuGa_2O_4 , que sirven de referencia.(La preparación del CuGa_2O_4 se describe en la sección 3.5). La discusión de estos es--pectros se hará en la sección 4.4.4.

3.5 Sistema CuGa_2O_4 - CdGa_2O_4

Se prepararon disoluciones sólidas CuGa_2O_4 - CdGa_2O_4 por tratamiento térmico a 1173 K (en aire) de mezclas mecánicas de óxidos de cobre, cadmio y galio en proporciones convenientes. Los óxidos de cobre y cadmio fueron los mismos usados en la sección 3.4. El óxido de galio, con una pureza nominal de 99.99 %, fue suminis--trado por Koch-Light.

A partir de experimentos previos en los -

(*) Los espectros que se presentan en esta sección, así como los que aparecen en la sección 3.5.3, fueron - obtenidos en colaboración con el Dr. M.A. Trevethan (Universidad de Bath), a quien el autor expresa su gratitud.

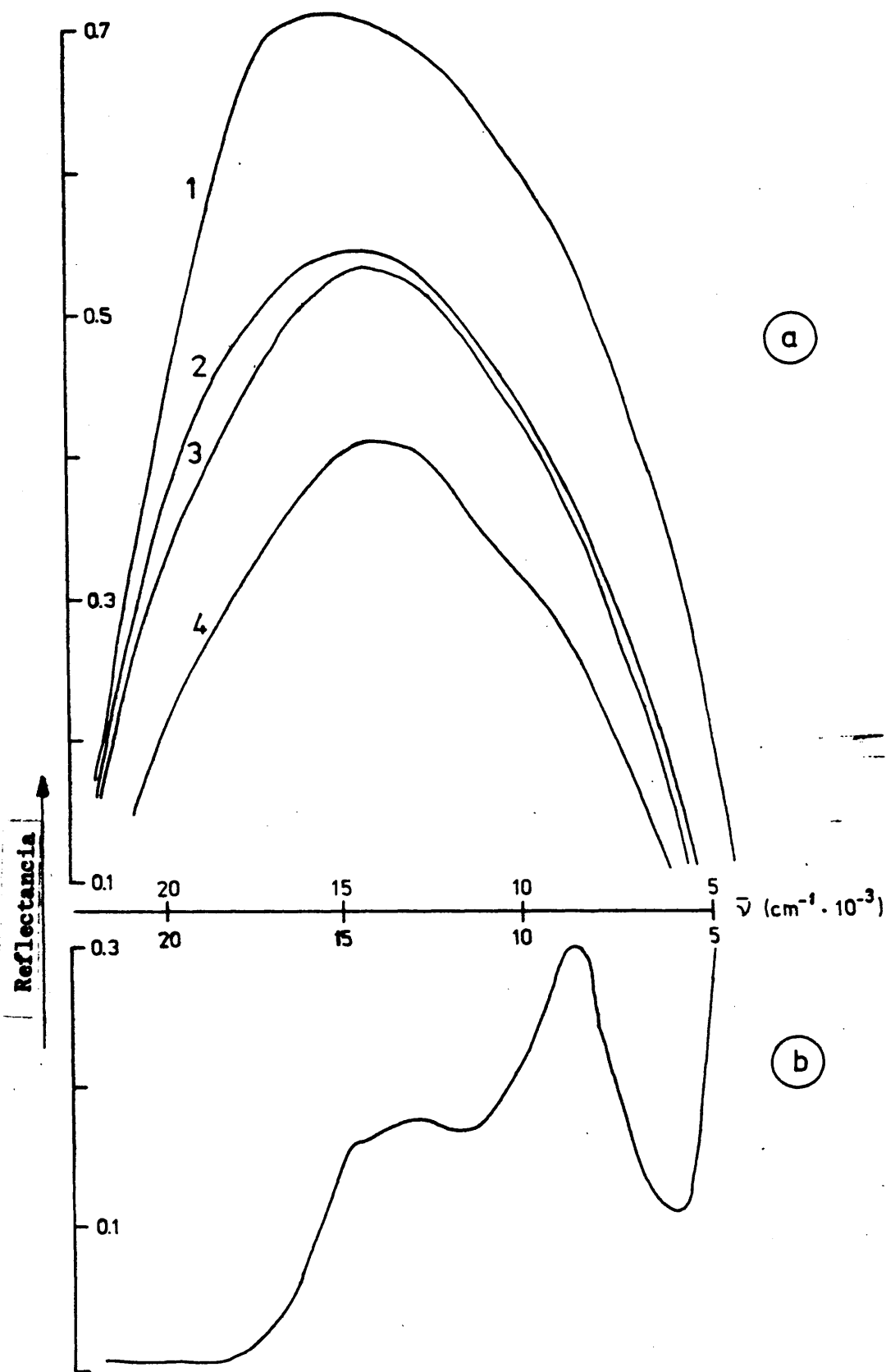


Fig 3.40

Espectros de reflectancia de a) $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{In}_2\text{O}_4$ y b) CuGa_2O_4

1) CdIn_2O_4 (CI TB), 2) $\text{Cu}_{0.01}\text{Cd}_{0.99}\text{In}_2\text{O}_4$ (CICu 1 TB),

3) $\text{Cu}_{0.02}\text{Cd}_{0.98}\text{In}_2\text{O}_4$ (CICu 2 TB), 4) $\text{Cu}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{In}_2\text{O}_4$ (CICu 4 TA)

que se siguió el curso de la reacción en el estado sólido entre los óxidos metálicos mediante difracción de rayos X, se concluyó que el tiempo máximo necesario para reacción completa era de 70 horas. En la preparación -- de las disoluciones sólidas se dió a todas las muestras un tratamiento térmico durante este intervalo de tiempo, con dos interrupciones intermedias para moler y homogeneizar la mezcla de reacción. A fin de evitar pérdidas de óxido de cadmio por volatilización se adoptó el mismo montaje experimental descrito en la sección 3.4.2. - Al final del período de reacción todas las muestras fueron enfriadas bruscamente por inmersión en una mezcla de agua y hielo.

3.5.1 Nomenclatura

Las muestras obtenidas se designaron con las siglas CuCG X, donde X representa el contenido en cobre en átomos por fórmula unidad. No se llevó a cabo el análisis químico de estas muestras, no obstante, la experiencia obtenida con el sistema CuIn_2O_4 - CdIn_2O_4 permite suponer que, dentro de unos márgenes de error aceptables, la composición final de las muestras se corresponde con la composición de las mezclas de óxidos de -- partida.

3.5.2 Parámetros reticulares

Los parámetros de red de las disoluciones sólidas CuGa_2O_4 - CdGa_2O_4 fueron obtenidos por difracción de rayos X mediante la técnica de Debye-Scherrer. Se utilizó una cámara de 114.6 mm de diámetro con la película montada en posición asimétrica, y radiación Cu K_α filtrada por níquel. La temperatura durante las exposiciones estuvo, en todos los casos, comprendida entre los límites de 294 ± 3 K.

Los valores de a_0 se calcularon a partir de las componentes α_1 de las reflexiones de ángulo elevado ($51^\circ < \theta < 82^\circ$), usando la extrapolación de Nelson-Riley para deducir el valor de a_0 correspondiente a una reflexión teórica a $\theta = 90^\circ$. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.27. La figura 3.41 muestra una representación gráfica del parámetro de red en función de la composición, en esta gráfica se puede observar que el sistema en estudio presenta, en su totalidad, una desviación positiva de la ley de Vegard.

Tabla 3.27

Parámetro reticular, a_0 , de las disoluciones sólidas



Muestra	Mol % CuO	$a_0(\text{\AA})$ (± 0.001)
CdGa_2O_4	0.00	8.601
CuCG 0.15	15.00	8.566
CuCG 0.25	35.00	8.536
CuCG 0.42	42.00	8.436
CuCG 0.60	60.00	8.433
CuCG 0.80	80.00	8.367
CuGa_2O_4	100.00	8.298

3.5.3 Espectroscopía UV-vis

El hecho de que los iones Cu^{2+} y Ga^{3+} tengan poderes de difracción de rayos X muy análogos, hace que esta técnica sea difícil de aplicar al problema

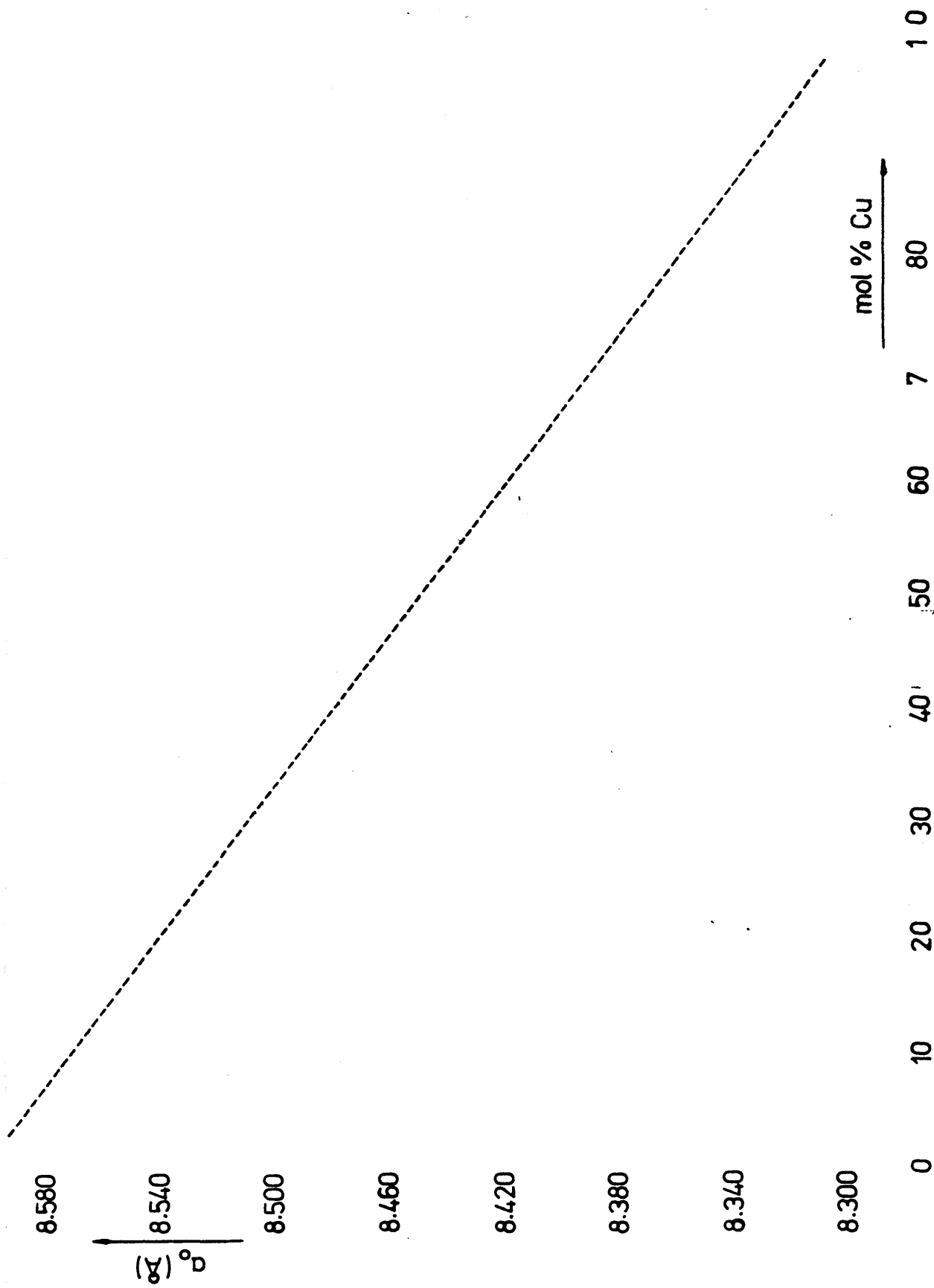
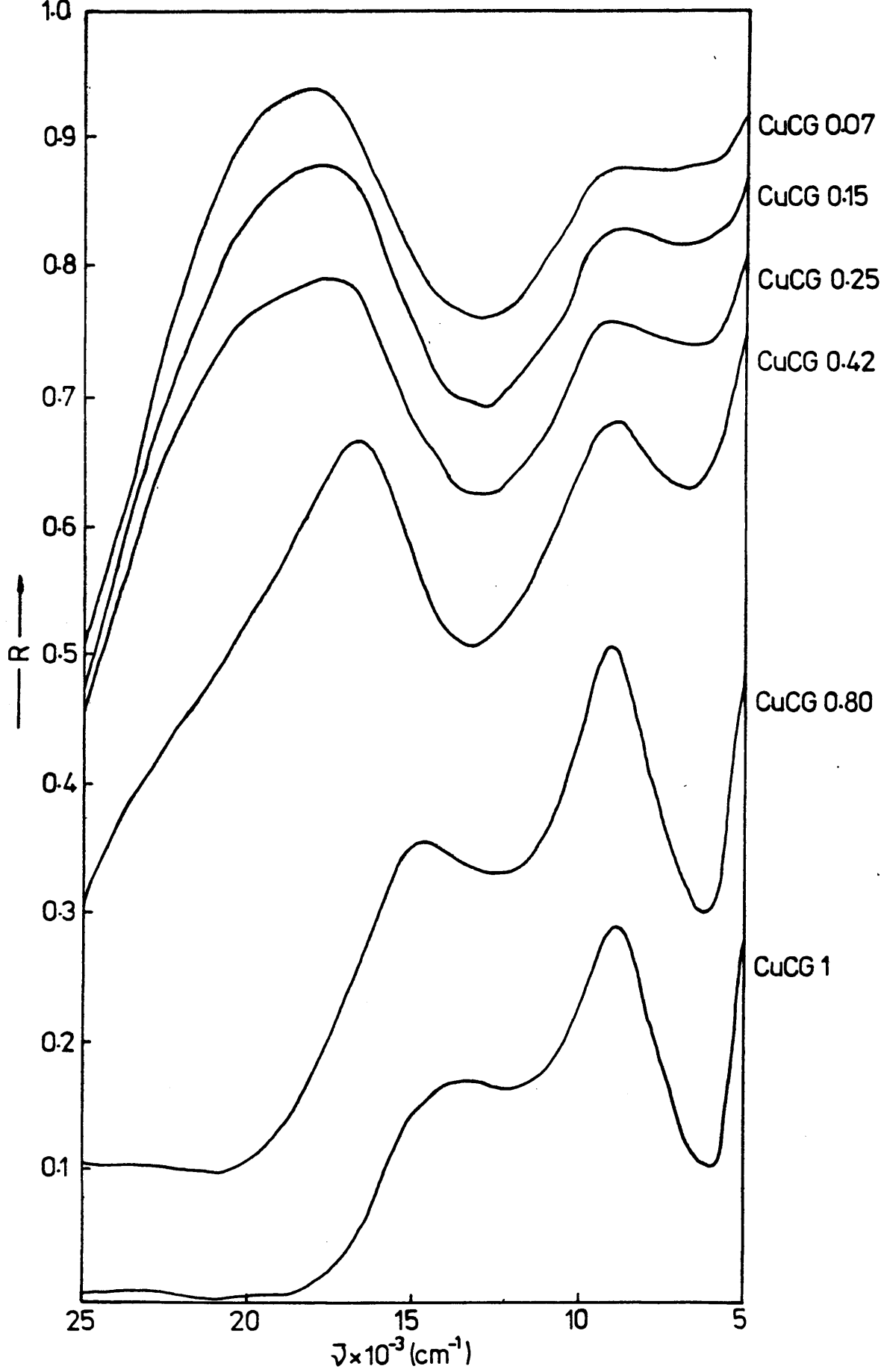


Fig 3.41 Variación del parámetro de red con la composición en el sistema $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Ga}_2\text{O}_4$

de la determinación de la distribución de cationes en las espinelas mixtas CuGa_2O_4 - CdGa_2O_4 . La espectroscopía ultravioleta-visible proporciona un método alternativo (si bien no cuantitativo) de atacar el problema, pues, como es sabido, el espectro d-d de un ión de transición es característico, no solo de su configuración electrónica, sino también de su simetría de coordinación. Por tanto, un análisis de los espectros UV-vis de las muestras CuGa_2O_4 - CdGa_2O_4 debe proporcionar información sobre el entorno cristalino que rodea al ion Cu^{2+} .

La figura 3.42 presenta los espectros de reflectancia UV-vis de las muestras CuCG 0.07, CuCG -- 0.15, cuCG 0.25, CuCG 0.42, CuCG 0.80 y CuGa_2O_4 , -- tomados a temperatura ambiente con un espectrómetro Pye -- Unicam SP700. Como referencia se usó óxido de magnesio finamente dividido. Las dos bandas de absorción que -- aparecen a 5.800 y 11.300 cm^{-1} (aproximadamente) en el espectro del CuGa_2O_4 han sido asignadas,⁽⁶⁷⁾ respectivamente a las transiciones ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ y ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ del Cu^{2+} en coordinación tetraédrica y octaédrica. Estos -- espectros serán comentados en la sección 4.5.

**Fig 3.42****Espectros de reflectancia de las muestras CuCG X**

4.- DISCUSSION

4.1 Sistema MnO - CaO

4.1.1. Solubilidad

Los resultados que se presentan en la tabla 3.2 y, de modo gráfico, en la figura 3.3, demuestran que el parámetro reticular, a_0 , en el sistema MnO - CaO disminuye de forma progresiva y continua a medida que aumenta el contenido en MnO. Este resultado, conjuntamente con el hecho de que en ningún diagrama de difracción se observasen líneas que no pudiesen ser indexadas en una única fase cristalina con estructura tipo cloruro sódico, pone claramente de manifiesto la existencia de una serie continua de disoluciones sólidas que se extiende -- sobre todo el rango de composición. Se puede concluir -- por consiguiente que, bajo las condiciones experimentales establecidas en el presente trabajo, los óxidos -- MnO y CaO son mutuamente solubles en todas proporciones. De este modo, no sólo se confirman los resultados obtenidos por otros investigadores ⁽⁵⁰⁻⁵⁴⁾ que estudiaron la solubilidad a temperaturas comprendidas entre 1423 y 1573 K, sino que además se amplían para la temperatura de 1273 K. Es interesante destacar que la solubilidad se presenta aún a pesar de la gran diferencia que existe entre los radios iónicos del Mn^{2+} y el Ca^{2+} --- ⁽⁵⁰⁾ (20,48 %). El hecho de que Natta y Passerini hubiesen encontrado una zona de inmiscibilidad (Sección --

1.4.1) habrá que atribuirlo bien a que emplearon una temperatura demasiado baja, o bien a que su elección de -- los hidróxidos de manganeso y calcio como precursores -- es menor favorable que la del coprecipitado de carbonatos.

4.1.2 Desviaciones respecto del comportamiento ideal

La figura 3.3 muestra que, en la región -- rica en calcio, las disoluciones sólidas MnO-CaO presentan una variación aproximadamente lineal del parámetro reticular con la composición, siendo esta variación --- idéntica a la que se podría predecir usando la ley de -- Végarde ($\Delta a_0 = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ por ion Mn^{2+}). No obstante, \pm en la región rica de manganeso, la figura 3.3 muestra -- una apreciable desviación negativa de la ley de Végarde.

En una disolución sólida ideal los volúmenes molares del soluto y del disolvente deberían ser -- aditivos, por lo que la mejor forma de ilustrar la desviación del comportamiento ideal sería la representa--ción gráfica de Δv frente a la composición, siendo -- Δv , la diferencia entre el volumen molar experimental y el teórico (calculado suponiendo que se cumple la -- ley de la aditividad). En la figura 4.1 se han repre--sentado los valores hallados para Δv , en la forma indicada, pudiendo observarse que el sistema MnO-CaO presen-

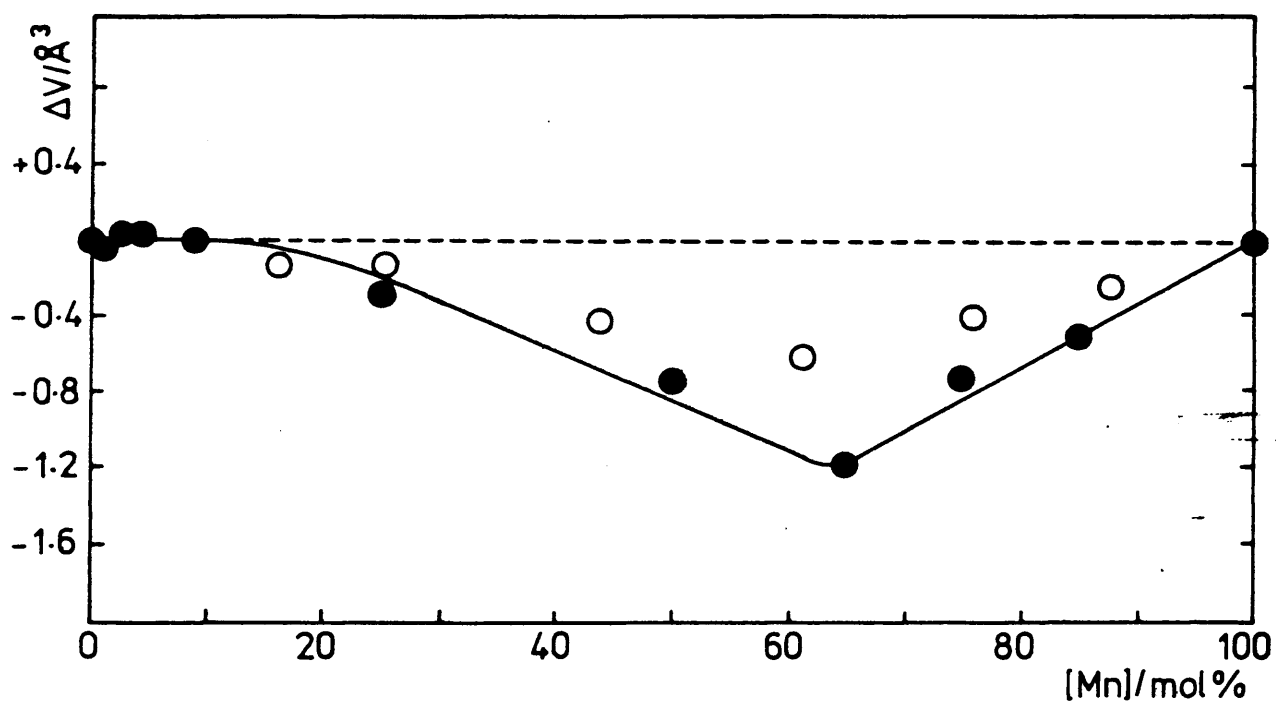


Fig 4.1

Desviación del comportamiento ideal en el sistema MnO - CaO

● Presente trabajo

○ Jay y Andrews

tá una acusada desviación de la idealidad en la región rica en manganeso, mientras que se comporta de modo -- ideal en la región rica en calcio.

El hecho de que la desviación respecto al comportamiento ideal aparezca cuando se sustituye el ion pequeño, Mn^{2+} , ($r = 0.83 \text{ \AA}$) por el ion más voluminoso, Ca^{2+} , ($r = 1.00 \text{ \AA}$) parece significativo. Para -- que en una estructura iónica con empaquetamiento compacto pueda producirse la sustitución de un catión por otro de mayor tamaño es necesario que se produzca un desplazamiento de los aniones vecinos a fin de aumentar la capacidad del hueco catiónico. Cuando la diferencia de tamaños entre el catión de la matriz huésped y el soluto es pequeña el ensanchamiento del hueco catiónico puede producirse mediante un ligero reajuste de las distancias anión-catión en las esferas de coordinación vecinas, este fenómeno trae como consecuencia una expansión isotrópica de la red cristalina del disolvente que no supone ninguna desviación respecto al comportamiento ideal, es decir, $\Delta v = 0$ (Fig. 4.1). No obstante, en el caso de que la diferencia de tamaños entre ambos cationes sea grande, como en el caso presente, resulta quizás necesario invocar un mecanismo distinto para dar cuenta de la sustitución isomórfica. En particular, es posible que aparezca un cierto carácter covalente (o en su caso un incremento de la cova--

lencia) en los enlaces anión-catión. Así, si los aniones que rodean al catión sustituyente pueden desarrollar un cierto grado de covalencia en sus enlaces con los cationes de la matriz, se reducirá la distancia interiónica de equilibrio, facilitándose la acomodación del catión de mayor tamaño. Esto es así porque el desarrollo de la covalencia no sólo favorecería el desplazamiento de los aniones hacia los cationes de la matriz vecinos (aquéllos que ocupan la segunda esfera de coordinación del catión sustituyente), sino que además destruiría la simetría esférica de los aniones, y haría que su carga eléctrica se redujese.

Considerando el caso particular de estructuras tipo cloruro sódico, se muestra en la figura 4.2 una representación esquemática del desplazamiento de los aniones que tiene lugar cuando se sustituyen progresivamente cationes pequeños (Mn^{2+}) por cationes más voluminosos (Ca^{2+}). Los diagramas de la izquierda muestran el poliedro de coordinación del anión, es decir, la distribución de cationes alrededor de un anión después de sustituir a) uno, b, b') dos y c, c') tres cationes pequeños por cationes mayores. En los diagramas de la derecha se indica la dirección del movimiento del anión, viniendo la magnitud relativa del desplazamiento indicada por el módulo del vector correspondiente. En las situaciones a, b, c y c' hay una única dirección

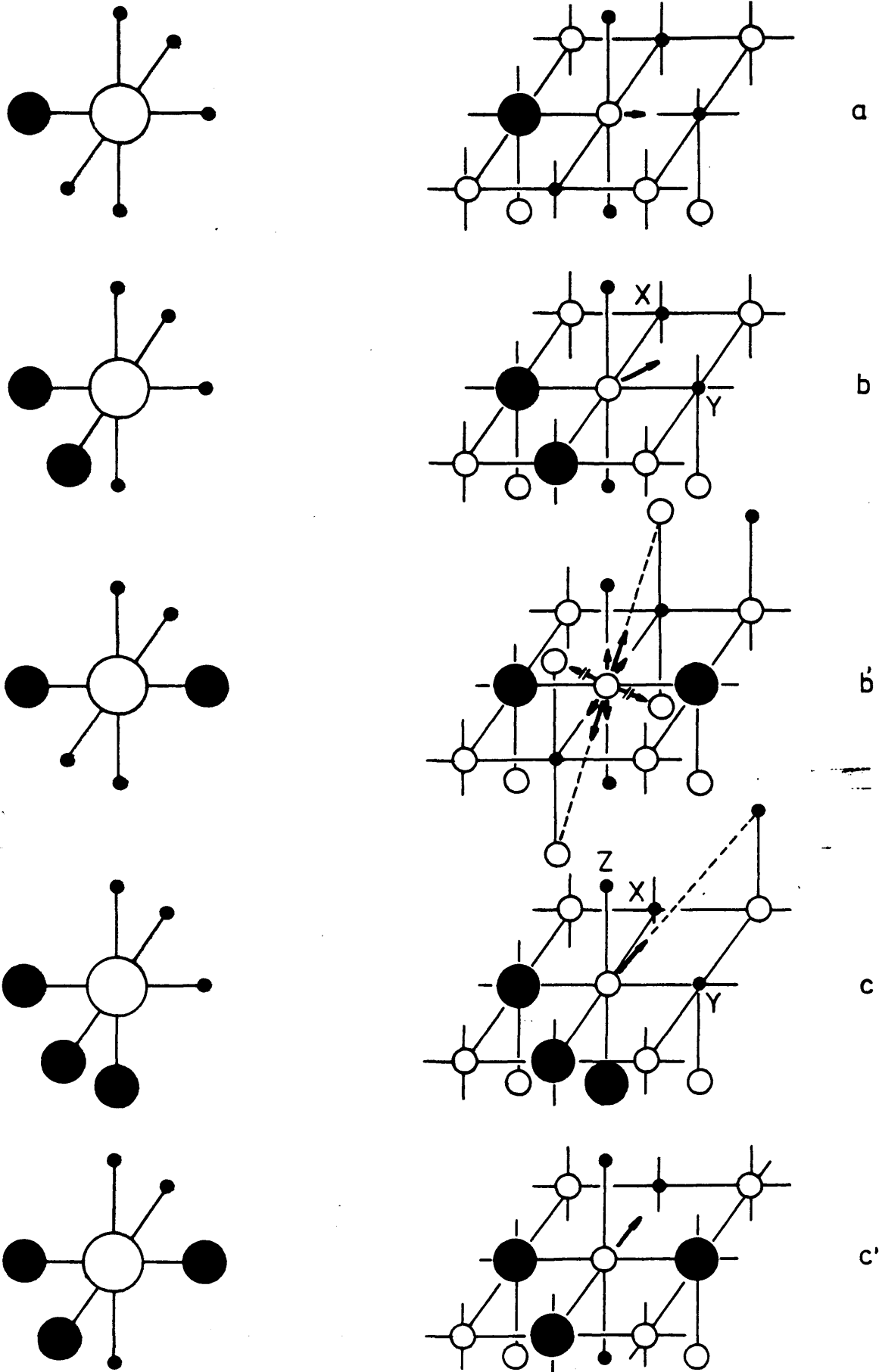


Fig 4.2 Efecto de la sustitución de cationes pequeños (círculos negros pequeños) en el octaedro de coordinación del anión por (a) uno, (b,b') dos, y (c,c') tres cationes más grandes. (Círculos blancos = aniones)

preferida de desplazamiento, mientras que en el caso b' aparecen ocho direcciones posibles de desplazamiento, de las cuales cuatro están más favorecidas que las -- otras cuatro.

Cuando el Ca^{2+} sustituye al Mn^{2+} en la red cristalina del MnO , los casos a), b') y c') no suponen un desplazamiento especialmente favorable del anión, ya que los iones O^{2-} y Mn^{2+} están ya a la distancia interiónica de equilibrio compatible con el grado óptimo de covalencia en el MnO puro; en estas condiciones un desplazamiento de los aniones en la dirección de -- los cationes Mn^{2+} más próximos no será fácil. (El caso b' tiene cuatro elementos equivalentes al b y otros -- cuatro menos favorables). Los casos b) y c), en cambio, representan situaciones en las que el desplazamiento -- del anión está más favorecido, ofreciendo además la posibilidad de incrementar el grado de covalencia mediante la formación de enlaces locales multicentrados ----

Mn^{O} Mn , o bien Mn_y^{O} Mn_x^{O} Mn_z^{O} . Estos enlaces, que se formarían por solapamiento de los orbitales 2p del O^{2-} con los 3d del Mn^{2+} , no serían operativos en el caso de la estructura del MnO puro, que no tiene desviaciones locales de la simetría cúbica.

Esta hipótesis puede elaborarse más considerando las implicaciones de las distintas probabilidad

'des de aparición de la configuración b frente a la b', y c frente a c'. Cuando hay dos iones Ca^{2+} en el poliedro de coordinación del anión (casos b y b'), la configuración b es, a priori, cuatro veces más probable que la b'. Cuando hay tres iones Ca^{2+} en el octaedro de -- coordinación del anión (casos c y c') la configuración periférica (c') es, en principio, algo más probable -- que la facial (c), aunque la diferencia es menor que -- en el caso anterior (3:2). Por tanto, si se admite la -- hipótesis de que los desplazamientos representados en b, (b') y c están favorecidos en términos de covalen-- cia, deberá aparecer una desviación máxima respecto -- del comportamiento ideal cuando hay, por término medio, algo más de dos iones Ca^{2+} (y menos de tres) en cada -- poliedro de coordinación. Esta conclusión está en muy -- buen acuerdo con la observación experimental de la --- existencia de un máximo de desviación cuando la concen-- tración de CaO es de ~ 34 mol % (66 mol % de MnO), como puede apreciarse en la figura 4.1.

Los resultados experimentales sobre el sis-- tema MnO-CaO que aparecen en la literatura no han sido discutidos con detalle. Ahora bien, Jay y Andrews ⁽⁵²⁾ -- dan una tabla con los siguientes valores del parámetro reticular frente a la composición:

Tabla 4.1.

Mol % CaO	a_o (kX)	a_o^o (Å)
12.3	4.479 ₅	4.488 ₅
24.1	4.522	4.531
38.6	4.573	4.582
55.9	4.639	4.648
74.7	4.710	4.719
83.5	4.741	4.750

Si a partir de estos datos se calculan los correspondientes valores de Δv frente a la composición se obtienen los resultados representados por los círculos blancos en la figura 4.1. Es muy significativo comprobar que los resultados de estos autores muestran la misma tendencia de desviación respecto al comportamiento ideal encontrada en el presente trabajo, con un máximo de desviación alrededor de 38 mol % CaO (62 mol % MnO).

Una explicación diferente de la desviación negativa respecto al comportamiento ideal en el sistema MnO-CaO podría, en principio, buscarse en la posible oxidación parcial de Mn^{2+} a Mn^{3+} al introducir Ca^{2+} en la red cristalina del MnO. Este fenómeno no daría lugar necesariamente a la aparición de una nueva fase cristalina, ya que los iones Mn^{3+} podrían albergarse en la estructura tipo cloruro sódico, siempre que se crease un número concomitante de vacantes catiónicas; es decir, una disolución sólida tipo $\text{Ca}_x^{2+} \text{Mn}_{2x}^{3+} \square_x \text{Mn}_{1-4x}^{2+} \text{O}$, en vez de $\text{Ca}_x^{2+} \text{Mn}_{1-x}^{2+} \text{O}$. La formación de esta disolución sólida defectiva estaría favorecida por la gran estabilidad del compuesto CaMn_2O_4 ,⁽¹⁷²⁾ que puede concebirse que forme microdominios dentro de la estructura tipo cloruro sódico sin segregación de una nueva fase cristalina, análogamente a la formación de microdominios de Fe_3O_4 en el "FeO" no estequiométrico.^(173,174)

Estos microdominios de CaMn_2O_4 tendrían 3N cationes -- (distribuidos en huecos tetraédricos y octaédricos) por cada 4N aniones, como en una estructura tipo espinela; y, puesto que el catión Mn^{3+} es menos voluminoso que el Mn^{2+} ($r\text{Mn}^{3+}=0.65 \text{ \AA}$, $r\text{Mn}^{2+}=0.83 \text{ \AA}$), es presumible -- que diesen lugar a un parámetro de red menor que el -- correspondiente a una estructura ideal tipo cloruro sódico. En la hipótesis de que fuese posible la formación de microdominios, su presencia sería mas probable cuando la relación Ca:Mn fuese 1:2, es decir, cuando la --

concentración molar de MnO es de 67%. El resultado sería la aparición de una desviación máxima respecto del comportamiento ideal en un entorno de composición (67 - mol % MnO) muy cercano al que se observa en los resultados experimentales (Fig. 4.1).

De lo expuesto puede concluirse que ambas hipótesis de trabajo: efectos de covalencia, y efectos de la oxidación parcial de los iones Mn^{2+} , dan cuenta de los resultados experimentales y, por supuesto, no puede descartarse la posibilidad de que ambos efectos sean operativos. Existen, no obstante, algunos indicios en contra de la hipótesis de la oxidación parcial; estos son, fundamentalmente los siguientes:

i) Tanto en el presente trabajo como en el de Jay y Andrews⁽⁵²⁾ se ha trabajado bajo condiciones experimentales en las que la oxidación es poco probable.^(*)

ii) Se han encontrado valores idénticos de a_0 (y por tanto Δv) para varios especímenes CM 75 preparados independientemente, y es improbable que la extensión en que se produjese la oxidación fuese idéntica en todos los casos. Por otra

(*) Jay y Andrews prepararon sus muestras calcinando mezclas de MnO y CaO en un crisol de hierro introducido en un tubo refractorio evacuado.

parte, la muestra CM 75 AT (preparada a 1523 K en vez de 1273 K) presenta el mismo valor de a_0 que las preparadas a baja temperatura, aun cuando la estructura ordenada de microdominios debería ser más estable a baja temperatura.

iii) No se ha observado evidencia alguna de pérdida de definición en las líneas de difracción de rayos X, en contra de lo que cabría esperar si existiese una elevada concentración de posiciones catiónicas vacantes.

iv) El análisis químico por volumetría redox de una muestra CM 75 no mostró indicios de la presencia de iones manganeso en estados de oxidación superiores a $2+$.

Aunque ninguna de estas razones es de por sí definitiva, es claro que, tomados en conjunto, hacen muy dudosa la suposición de que la desviación del comportamiento ideal observada en el sistema $MnO-CaO$ sea debida a una oxidación parcial de los iones Mn^{2+} . Queda por tanto como explicación más probable, aquélla basada en efectos

de covalencia que se expuso en primer lugar.

Resta ahora por discutir la región del sistema rica en calcio. La sustitución de iones Ca^{2+} por Mn^{2+} no debe perturbar en gran modo la simetría local, como se infiere tanto del comportamiento aproximadamente ideal de las disoluciones sólidas con menos de 15 mol % de MnO , como del espectro de resonancia de spin del ion Mn^{2+} . Así, los espectros que se presentan en las figuras 3.5 - 3.9., muestran una señal aproximadamente isotrópica, con poco ancho de banda (0.5 gauss para CM -- 0.01 AT); esto implica que el campo cristalino local posee simetría cúbica y que los iones Mn^{2+} están dispersos a nivel atómico en la matriz de óxido de calcio. -- Los espectros de resonancia de spin se discuten más extensamente en las secciones 4.1.3 y 4.1.4.

4.1.3 Resonancia de spin electrónico de iones Mn^{2+} aislados

El espectro de resonancia de spin electrónico de los iones Mn^{2+} dispersos en óxido de calcio, -- figs. 3.5 - 3.9, muestra el sexteto de líneas correspondiente a la interacción hiperfina de la transición --- $m_S = +1/2 \leftrightarrow m_S = -1/2$ con el momento magnético nuclear del ^{55}Mn cuyo spin vale $5/2$. Como queda indicado en la Sección 3.1.5, las 24 transiciones restantes permitidas por las reglas de selección deben poseer dependencia an

gular y, por tanto, no son normalmente observables en el espectro de materiales policristalinos.

El valor promedio de g , 2.0069, está próximo al que corresponde a un electrón con spin libre, como puede esperarse para un ion (Mn^{2+}) con estado S , en donde las contribuciones orbitales son muy limitadas -- (Sección 2.4.5). Este valor resulta mayor que el de $g=2.0009$ encontrado por Shuskus⁽¹⁷⁶⁾ para el ion Mn^{2+} en un monocristal de óxido de calcio, pero está bastante cercano al valor $g=2.004 + 0.0025$ citado en la literatura⁽¹⁷⁷⁾ para el Mn^{2+} en óxido de calcio policristalino. Es de destacar que, de modo análogo, se ha encontrado $g=2.0016$ para el Mn^{2+} en un monocristal de óxido de magnesio,⁽¹⁷⁸⁾ y $g=2.0064$ para el mismo ion en óxido de magnesio policristalino.⁽¹⁷⁹⁾

El valor encontrado para la constante de desdoblamiento hiperfino $|A| = 85$ gauss (o bien $79 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) está en buen acuerdo con los valores de $|A| = 80.8 \times 10^{-4}$ y $|A| = 81.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ citados en la literatura^(176,180) para el ion Mn^{2+} en un monocristal de óxido de calcio. Los espectros obtenidos (figuras 3.5 3.9) muestran un ligero incremento en el valor de $|A|$ conforme aumenta el campo magnético aplicado, H ; este incremento puede atribuirse a términos de segundo orden, proporcionales a A^2/H_0 , en el Hamiltoniano de spin.⁽¹⁸¹⁾

Una característica adicional de los espectros de resonancia de spin, que puede observarse en las figuras 3.5 - 3.9 es la presencia de diez líneas débiles de absorción que, divididas en cinco grupos de a dos, aparecen entre las líneas de absorción principales. Estas líneas débiles pueden asignarse a las transiciones prohibidas $\Delta m_S = \pm 1$, $\Delta m_I = \pm 1$, y han sido observadas también en el espectro correspondiente al ion Mn^{2+} disperso en óxido de magnesio policristalino. ⁽¹⁸¹⁾

El espectro de la muestra con 0.01 % de manganeso preparada a 1523 K (figura 3.7) presenta un ancho de banda de 0.5 gauss que es idéntico al que se cita en la literatura ⁽¹⁸²⁾ para monocristales de óxido de magnesio dopados con Mn^{2+} . Esto, juntamente con el hecho de que la señal sea aproximadamente isótropa, confirma que el campo cristalino local posee simetría cúbica y que no existen interacciones apreciables entre los iones del metal de transición; es decir, los iones Mn^{2+} están dispersos a nivel atómico en la matriz de óxido de calcio. La principal conclusión que puede extraerse es que, a pesar de la gran diferencia en radios iónicos entre el Mn^{2+} y el Ca^{2+} (20,48 %), el primer ion sustituye al segundo en sus posiciones de red en el CaO sin causar distorsión apreciable de la simetría local.

Las variaciones en el ancho de banda con la temperatura de preparación, y la exposición de las muestras a la atmósfera, son de considerable interés. Como puede apreciarse en la tabla 3.3, los espectros to

mados en vacío de las muestras con 0.01 y 0.1 % de ---
 manganeso, preparadas a 1273 K, presentan un ancho -
 de banda de 5 gauss; este ancho se reduce a 2.5 gauss --
 tras la exposición de los especímenes a la atmósfera. --
 Por otra parte, el ancho de banda en el espectro de la -
 muestra con 0.01 % de manganeso preparada a 1523 K es de
 0.5 gauss, aun cuando dicho espectro fué tomado en vacío.
 El hecho de que los espectros a vacío de las muestras --
 preparadas a temperatura baja (1273 K) presenten un an--
 cho de banda mucho mayor que el espectro correspondiente
 de la muestra preparada a mayor temperatura (1523 K), --
 puede explicarse en términos de una coordinación de su--
 perficie incompleta del ion Mn^{2+} . Dicha coordinación in-
 completa provocaría una disminución en la simetría del -
 campo cristalino y, como consecuencia, un ensanchamiento
 de las bandas de resonancia. Es indudable que la muestra
 preparada a 1523 K también contendrá en su superficie io-
 nes Mn^{2+} , pero es presumible que su contribución al es--
 pectro de resonancia de spin sea muy pequeña (si no des-
 preciable) comparada con la contribución a dicho espec--
 tro de los iones Mn^{2+} no situados en la superficie de --
 los microcristales. Esto es así porque a dicha temperatu-
 ra de preparación la sinterización es elevada, dando co-
 mo resultado una baja relación superficie/volumen. En --
 cambio, las muestras preparadas a 1273 K tienen una ma--
 yor relación superficie/volumen (mayor superficie especí

fica) y por tanto la proporción de iones Mn^{2+} situados en la superficie de los microcristales, es decir, de iones Mn^{2+} con insaturación coordinativa, sería muy superior. Las distorsiones en la simetría de coordinación de estos iones darían como consecuencia el ensanchamiento de las bandas de absorción en el espectro de resonancia de spin electrónico. Esta interpretación del ancho de banda en términos de la insaturación coordinativa de los iones Mn^{2+} , situados en la superficie, viene apoyada por el hecho de que dicha anchura se reduce considerablemente al exponer las muestras al contacto con la atmósfera --- (tabla 3.3), es decir, cuando la adsorción de oxígeno -- destruye dicha insaturación. Cabe añadir que un estudio detallado de la variación del ancho de banda con la adsorción controlada de cantidades progresivas de diferentes gases, proporcionaría, probablemente, información valiosa sobre la estructura y coordinación de superficie de los iones Mn^{2+} .

4.1.4 Resonancia de spin electrónico en función de la concentración

Los espectros de resonancia de spin de las muestras con $[Mn] = 0.01\%$ y $[Mn] = 0.1 \%$ presentan claramente resuelto el sexteto hiperfino correspondiente a --

los iones Mn^{2+} aislados. Sin embargo, a medida que crece la concentración de manganeso en disolución sólida se va modificando el espectro de resonancia, revelando así el desarrollo progresivo de interacciones entre iones Mn^{2+} vecinos. Estas interacciones provocan primeramente un ensanchamiento de las líneas del sexteto hiperfino (figs. 3.10 y 3.11) y, cuando la concentración de manganeso es mayor, la aparición de un nuevo espectro que carece de estructura hiperfina (fig. 3.13). El ancho total de la señal de resonancia de spin correspondiente a los espectros de los diferentes especímenes es como se muestra en la tabla 4.2:

Tabla 4.2

Muestra	Mn (mol %)	Ancho total(gauss)
CM 0.01	0.01	425
CM 0.1	0.1	425
CM 1	1.0	475
CM 2	2.0	500
CM 5	4.8	300

Como puede observarse, el ancho total crece primero desde 425 hasta 500 gauss, para decrecer luego desde 500 hasta 300 gauss. Este comportamiento puede explicarse en términos de dos mecanismos diferentes de interacción -- spin-spin. Dichos mecanismos son:

- i) Interacción entre dipolos magnéticos.
- ii) Interacción de intercambio

Las interacciones entre dipolos magnéticos tienen su origen en la perturbación causada por el campo de un ion paramagnético sobre los dipolos magnéticos de los iones vecinos, y tienen como consecuencia un incremento lineal del ancho de banda de absorción con la concentración de iones paramagnéticos.⁽¹⁸³⁾ Las interacciones de intercambio^(*) tienen su origen en el solapamiento de los orbitales de los electrones desapareados; este solapamiento -- provoca fluctuaciones muy rápidas de los campos locales de tal modo que estos resultan menos efectivos en el ensanchamiento de las señales de absorción.⁽¹⁸⁴⁾ Cuando la distancia entre los iones paramagnéticos es suficientemente pequeña, y su situación recíproca es adecuada, la interacción de intercambio puede superar a la interacción Zeeman. En tales circunstancias todos los iones paramagnéticos se comportan como una sola unidad, y la ---

.(*) Hay dos tipos de interacción de intercambio: isótropa y anisótropa. La interacción isótropa (que es a la que se refiere el texto) provoca un estrechamiento de la señal de absorción en su centro, y una extensión de las colas. La interacción anisótropa, en cambio, causa un ensanchamiento de la señal de absorción. Debe destacarse -- no obstante, que cuando el tensor g es isótropo la interacción de intercambio también lo es .(184).

correspondiente señal de resonancia aparece al mismo valor de g que corresponde a iones aislados pero su anchura se reduce considerablemente.

Los espectros de las muestras con $[Mn] = 0.01 \text{ mol } \%$ y $[Mn] = 0.1 \text{ mol } \%$ (fig. 3.5 - 3.9), que cubren una anchura total de 425 gauss, no muestran ningún tipo de interacción paramagnética, ya sea dipolar o de intercambio, y pueden asignarse a iones Mn^{2+} aislados en la matriz diamagnética de óxido de calcio. El espectro de la muestra con $[Mn] = 1 \text{ mol } \%$ (fig. 3.10) presenta un considerable ensanchamiento de la estructura hiperfina, ensanchamiento que es aún más pronunciado en la muestra con $[Mn] = 2 \text{ mol } \%$ (fig. 3.11). Paralelamente se observa un aumento del ancho total de la banda de absorción desde 425 hasta 475 y, finalmente, a 500 gauss. Puede concluirse, por tanto, que en este rango de concentraciones (1 - 2% de manganeso) la distancia media entre los iones Mn^{2+} es suficientemente pequeña como para que se produzcan interacciones dipolares, pero no tan pequeña como para permitir la aparición de las interacciones de intercambio. El espectro de la muestra con $[Mn] = 4.8 \text{ mol } \%$ presenta una banda de absorción única cuya anchura total (pico a pico) es de 300 gauss (fig. 3.13), poniendo de manifiesto que, a esta concentración de manganeso, la distancia media entre los iones Mn^{2+} -

ha sido reducida de tal manera que la interacción de intercambio predomina sobre la dipolar. La presencia de una sola línea en el espectro de resonancia da, asimismo, una buena indicación de que cuando la concentración de manganeso alcanza el valor de 4.8 mol % no quedan ya iones Mn^{2+} electrónicamente aislados.

La interpretación del espectro de la figura 3.12, correspondiente a una muestra con $[Mn] = 2.9$ -- mol %, no es tan sencilla como la de los espectros anteriores. Es probable, sin embargo, que este espectro sea la resultante de dos señales, una señal central que cubre una anchura de 300 gauss, y otra más amplia con un ancho total de 500 gauss. Esta interpretación implicaría que para $[Mn] = 2.9$ mol % parte de los iones Mn^{2+} -- están ya suficientemente próximos entre sí como para -- permitir interacciones de intercambio, mientras que el resto de los iones Mn^{2+} permanecen a distancias interiónicas mayores.

Owen y colaboradores ⁽¹⁸⁵⁾ han detectado, mediante resonancia de spin electrónico, asociaciones de pares de iones Mn^{2+} en MgO dopado con manganeso. Una pareja de iones Mn^{2+} debe producir una señal de resonancía cuya estructura hiperfina presentaría once líneas de absorción, correspondientes a los once valores permitidos del número cuántico magnético nuclear total:

$M_I = 5, 4, \dots, -5$. Las intensidades relativas de estas líneas serían 1:2:3:4:5:6:5:4:3:2:1, correspondiendo a las diferentes formas de alcanzar cada valor particular de M_I . Un espectro con estas características, sin embargo, nunca ha sido observado en el presente trabajo.

4.2 Sistema CoO - MgO

4.2.1 Variaciones en la superficie específica

Los resultados que se muestran en la tabla 3.6 ponen de relieve dos hechos principales:

- i) Tanto para los óxidos con superficie específica media (SEM), como para los de superficie específica elevada (SEA), la superficie específica decrece a medida que aumenta el contenido en cobalto.
- ii) Las superficies específicas de las muestras preparadas en vacío son unas seis veces mayores que las de las correspondientes muestras preparadas en aire.

La disminución de la superficie específica con el aumento del contenido en cobalto es, sin duda, - una consecuencia del aumento de la velocidad de sinteriz

zación del óxido de magnesio provocado por la presencia de iones Co^{2+} . Puesto que los valores citados en la literatura de las energías de activación para la difusión de Co^{2+} en MgO , y para la autodifusión de Mg^{2+} son 2.06 y 3.43 ev, respectivamente, (186,187) no es sorprendente encontrar este efecto exaltador de los iones Co^{2+} sobre los procesos de sinterización del óxido de magnesio. La migración de los iones Co^{2+} a través del sólido, que debe ser más fácil que la de los iones Mg^{2+} , causará el correspondiente transporte de aniones, para preservar el balance de cargas, dando como resultado global una aceleración de los procesos de sinterización. Por otra parte, es probable que la disposición de los iones en las capas superficiales de cada cristal de MgO sea afectada por la adición de Co^{2+} , creándose imperfecciones reticulares locales que podrían muy bien facilitar los mecanismos de difusión de superficie.

El hecho de que los óxidos preparados en aire presenten superficies específicas considerablemente inferiores a las de aquéllos preparados en vacío, hay que explicarlo admitiendo que la presencia del aire atmosférico durante el tratamiento térmico de los óxidos favorece su sinterización. (Los tiempos y temperaturas de los tratamientos térmicos de los óxidos SEM y SEA -- han sido muy aproximadamente iguales). La mayor veloci-

dad de sinterización está motivada, probablemente, por la presencia de vapor de agua, bien sea atmosférico o - formado durante la descomposición térmica del hidróxido de magnesio. En el caso de los óxidos preparados bajo va cío dinámico el vapor de agua es extraído continuamente por lo que su influencia en los fenómenos de difusión - se verá muy reducida.

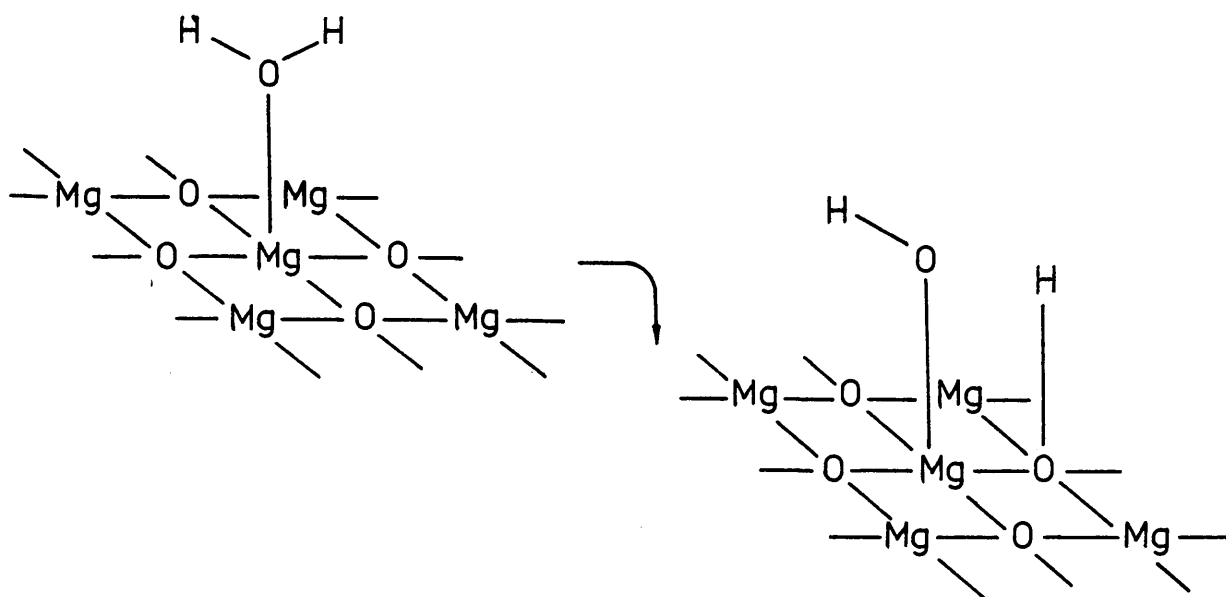
Una aceleración de los procesos de sinterii zación del óxido de magnesio puro en presencia de vapor de agua ha sido descrita en la literatura por Dell y -- Weller⁽¹⁸⁸⁾ y por Anderson y Horlock,⁽¹⁸⁹⁾ y confirmada - posteriormente por los trabajos de Anderson y Morgan.⁽¹⁹⁰⁾ Estos últimos autores llevaron a cabo una investigación detallada de los efectos del vapor de agua sobre la sino terización de partículas finas ($\sim 100 \text{ \AA}$) de óxido de -- magnesio obtenido por descomposición térmica de Mg(OH)_2 , encontrando que la sinterización de dicho óxido en vacío ($P_{\text{H}_2\text{O}} < 10^{-5} \text{ torr}$) a 1173 K durante 2 horas producía un sólido con superficie específica $\approx 210 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, mientras que la sinterización en 4.6 torr de H_2O durante el mis- mo tiempo, y a la misma temperatura, producía sólidos - con superficie específica $\approx 36 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Es de destacar, - en relación con este trabajo, que mientras que el MgO - SEM, preparado en aire según se describe en la sección - 3.2.3, tiene aproximadamente la misma superficie especí

fica que el descrito por Anderson y Morgan ($43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), el MgO SEA preparado en vacío (sección 3.2.3) tiene una superficie específica de $285 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que es considerablemente superior al valor correspondiente citado por estos autores. Las principales ventajas del procedimiento descrito en la sección 3.2.3 para la preparación de óxidos de gran superficie específica son:

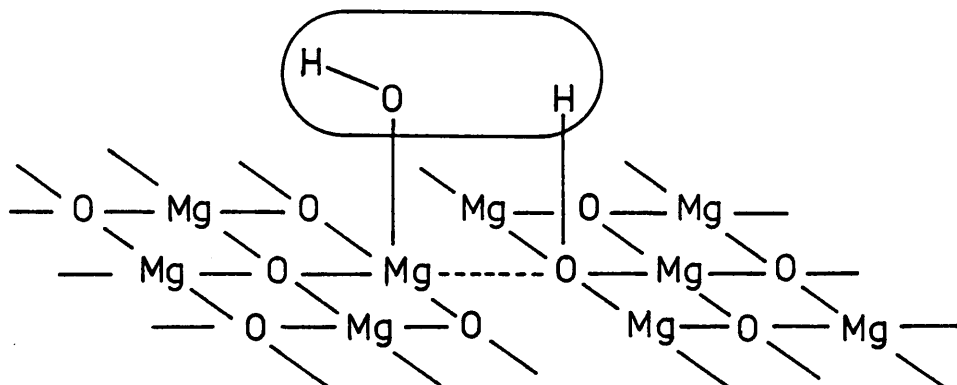
- i) Durante todo el tratamiento térmico se mantiene un vacío dinámico del orden de 10^{-6} torr.
- ii) El largo período de desgasificación -- (12 horas) a temperatura relativamente baja (623 K), permite eliminar la mayor parte del vapor de agua antes de que la temperatura sea lo suficientemente elevada como para que se produzca sinterización apreciable.
- iii) El empleo de una capa muy delgada de hidróxido de magnesio, debilmente compactado, permite eliminar los últimos vestigios de grupos hidróxilo de las capas inferiores sin exponer las superiores a la acción del vapor de agua durante un tiempo prolongado.

El papel que juegan las moléculas de vapor de agua, en la sinterización del óxido de magnesio, ha sido explicado por Anderson y Morgan⁽¹⁹⁰⁾ en términos de una exaltación de la difusión de superficie, debida a una mayor movilidad del anión en presencia de vapor de agua. Es decir, según estos autores, la adsorción y desorción de moléculas de agua proveería un mecanismo para el transporte del ion O^{2-} . La energía de activación para la difusión de O^{2-} en óxido de magnesio es aproximadamente 1.4 veces mayor que la correspondiente a la difusión de Mg^{2+} ,⁽¹⁹¹⁾ por tanto la difusión del anión es probablemente el proceso limitante en la sinterización de MgO en ausencia de vapor de agua. Sin embargo es posible que, en presencia de moléculas de H_2O , la difusión del catión se convierta en el proceso limitante.

Otro efecto de la adsorción y desorción de moléculas de agua podría ser la formación de puentes de unión entre distintos microcristales.⁽¹⁹⁰⁾ La quimisorción de H_2O sobre óxido de magnesio es probable que produzca la ruptura de la molécula,^(190,166) quedando el grupo OH^- unido a un ion Mg^{2+} mientras que el hidrogenión (H^+) se une a un ion O^{2-} adyacente, así:



La desorción de la molécula de H₂O tendría lugar por con
densación entre dos grupos hidroxilo adyacentes. Ahora_
bien, es probable que, en algunos casos, estos grupos -
hidroxilo ocupasen posiciones contiguas en dos crista--
les yuxtapuestos, o estuviesen diametralmente opuestos_
a ambos lados de un poro muy fino. En tales circunstan--
cias la condensación de dos grupos hidroxilo, con la con
siguiente eliminación de una molécula de agua produci--
ría un nexo de unión en el sólido:



Este proceso sería análogo, a escala atómica, a la formación de cuellos de unión entre partículas sólidas que se observa en los estudios de fenómenos de sinterización mediante microscopía.

4.2.2 Tamaño de microcristales

El cálculo del tamaño de microcristales a partir del ancho de banda en difracción de rayos X, -- tal como se describe en la sección 3.2.7, presupone -- que el tamaño reducido de los cristales es la única -- causa del ensanchamiento de las bandas de difracción. _ Cabe destacar que, tal como queda dicho en la sección 2.3.1, hay otros dos factores que pueden ocasionar ensanchamiento de banda, estos factores son los defectos

de apilamiento y las deformaciones por tensión. Sin embargo, el hecho de que los perfiles de difracción no sean gaussianos (ni siquiera aproximadamente), como se muestra en la figura 3.19, es una indicación clara,^(123,128) de que los sólidos en estudio no poseen deformaciones de red apreciables. Esta conclusión viene también apoyada por el trabajo de Pampuch y Librant⁽¹⁹²⁾ quienes encontraron que no había deformaciones apreciables en el óxido de magnesio obtenido por descomposición térmica de $Mg(HO)_2$ a 1023 K, y por el de Custer y McPherson⁽¹⁹³⁾ que indican que un recocido a 1123 K elimina las tensiones en un óxido de magnesio policristalino previamente deformado. En cuanto a la posible presencia de defectos de apilamiento, cabe decir que éstos provocarían un ensanchamiento selectivo de ciertas reflexiones, aquéllas correspondientes a planos de red perpendiculares a la dirección de apilamiento defectivo; puesto que tal ensanchamiento selectivo no fué observado en ningún caso debe desecharse también esta fuente de ensanchamiento de las bandas de difracción.

Es interesante recordar que, según Huang,⁽¹⁹⁴⁾ la sustitución isomórfica de iones de una matriz por otros de distinto tamaño, produce un ligero desplazamiento de todos los iones de cristal que puede, en principio, afectar al fenómeno de difracción de rayos X en

el sentido de provocar un débil ensanchamiento de las bandas de difracción. En el presente caso, sin embargo, la diferencia de radios iónicos entre el Co^{2+} y el Mg^{2+} (2.08 %) es demasiado pequeña para producir ningún ensanchamiento apreciable.

Puede concluirse, por tanto, que el ancho de banda intrínseco observado en las disoluciones sólidas de CoO-MgO (muestras SEM y SEA) es debido exclusivamente al pequeño tamaño de los cristales. No obstante, los resultados que se dan en las tablas 3.7 y 3.8 deben interpretarse con cautela. En primer lugar debe recordarse que estos resultados sólo dan valores promedio del tamaño de los cristales, y es muy probable que los tamaños individuales cubran un amplio rango de dimensiones. En segundo lugar está el hecho de que los cristales con dimensiones menores que unos 40 \AA escapan a la detección por los rayos X, y aún es posible que los efectos de ensanchamiento producidos por cristales ligeramente mayores se pierdan en las colas de los picos de difracción.

Finalmente, cabe añadir que los estudios de difracción de electrones pusieron de manifiesto que el tamaño de microcristales determinado por difracción de rayos X no se corresponde con el tamaño de las partículas del sólido. Es decir, la mayoría de las partí-

culas sólidas están formadas por agregados microcristalinos. Esta conclusión está basada en el hecho experimental de que las imágenes de difracción de electrones no se correspondían, en la mayoría de los casos, con las que cabría esperar para monocristales, aun cuando se seleccionasen para la difracción partículas individuales.

4.2.3 Comparación entre las superficies específicas determinadas por el método BET y por difracción de rayos X

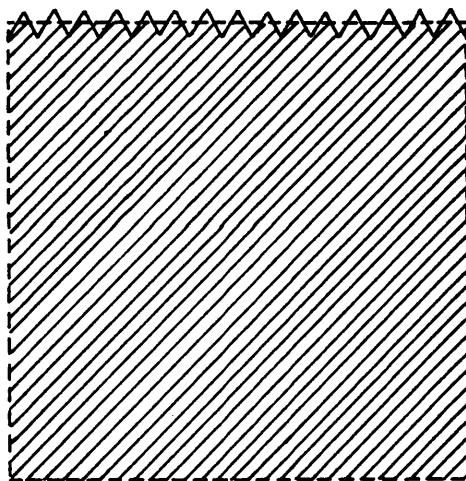
Las tablas 3.6, 3.7 y 3.8 ponen de manifiesto que los valores de la superficie específica BET son, en todos los casos, superiores a los correspondientes valores determinados por difracción de rayos X, siendo las diferencias más pronunciadas en el caso de los sólidos de gran superficie específica. Así, mientras que en el caso de las muestras SEM los valores BET son aproximadamente 1.4 veces mayores que los de rayos X, en las muestras SEA este factor se eleva aproximadamente a 2.7. La existencia de una pequeña discrepancia entre los resultados BET y de rayos X no debe sorprender si se tiene en cuenta, por una parte, la diferente base física de los métodos de adsorción de gases y de difracción de rayos X, y, por otra parte, el hecho de que ambos métodos son sólo aproximados. En el presente

caso, sin embargo, las diferencias son demasiado grandes para que puedan ser asignadas exclusivamente a estas causas.

El método usado para calcular superficies específicas a partir de los datos de difracción de rayos X presupone que cada partícula sólida es un cristal individual de forma cúbica. Puesto que la difracción de electrones demostró que la mayoría de las partículas eran agregados policristalinos, está claro que la anterior hipótesis es sólo una primera aproximación. Sin embargo, el error inherente en tal aproximación -- tendría como consecuencia la obtención de valores mayores para la superficie específica calculada a partir de la difracción de rayos X, que para la calculada por el método BET. Los resultados experimentales, sin embargo, muestran una falta de concordancia en el sentido contrario.

Ya se mencionó en la sección precedente -- que los cristales más pequeños escaparían a la detección por los rayos X. Estos cristales, sin embargo, deben contribuir de forma muy destacada a la adsorción física, proporcionando así parte de la explicación de por que las superficies específicas BET son mayores -- que las obtenidas por difracción de rayos X.

La posibilidad de que los cristales presenten superficies rugosas es otro punto importante a considerar. Así, en un cristal cúbico con una sección transversal análoga a la que se representa en la figura, la superficie disponible para la adsorción física sería dos veces superior a la que se determinaría por difracción de rayos X. Es evidente que no puede espe--



rarse que en la práctica los cristales tengan superficies como la que se muestra en la figura; pero, en cualquier caso, siempre permanece el hecho de que las superficies rugosas contribuyen a que la superficie específica BET sea mayor que la de rayos X.

Finalmente, la existencia de porosidad en los agregados microcristalinos, debe conducir también

a una diferencia entre las superficies específicas determinadas por el método BET y por difracción de rayos X, en el sentido de que las primeras serán mayores que las segundas. La figura 4.3 muestra una isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno (77 K) sobre MgO SEA; - el hecho de que esta isoterma presente un bucle de histérisis es una indicación clara de la existencia de porosidad en las muestras. ⁽¹⁹⁵⁾

En resumen, los factores que pueden causar una diferencia entre las superficies específicas - BET y de rayos X son:

- i) Formación de agregados microcristalinos.
- ii) Cristales muy pequeños, no detectables por rayos X, pero que contribuyen a la adsorción física.
- iii) Superficies rugosas.
- iv) Porosidad.

El primer factor hace que las superficies específicas determinadas por difracción de rayos X sean mayores -- que las BET, pero cada uno de los restantes factores - produce el efecto opuesto. En las disoluciones sólidas CoO-MgO estudiadas en el presente trabajo se dan, probablemente, contribuciones de los cuatro factores, pero los resultados muestran que los factores (ii) (iii)

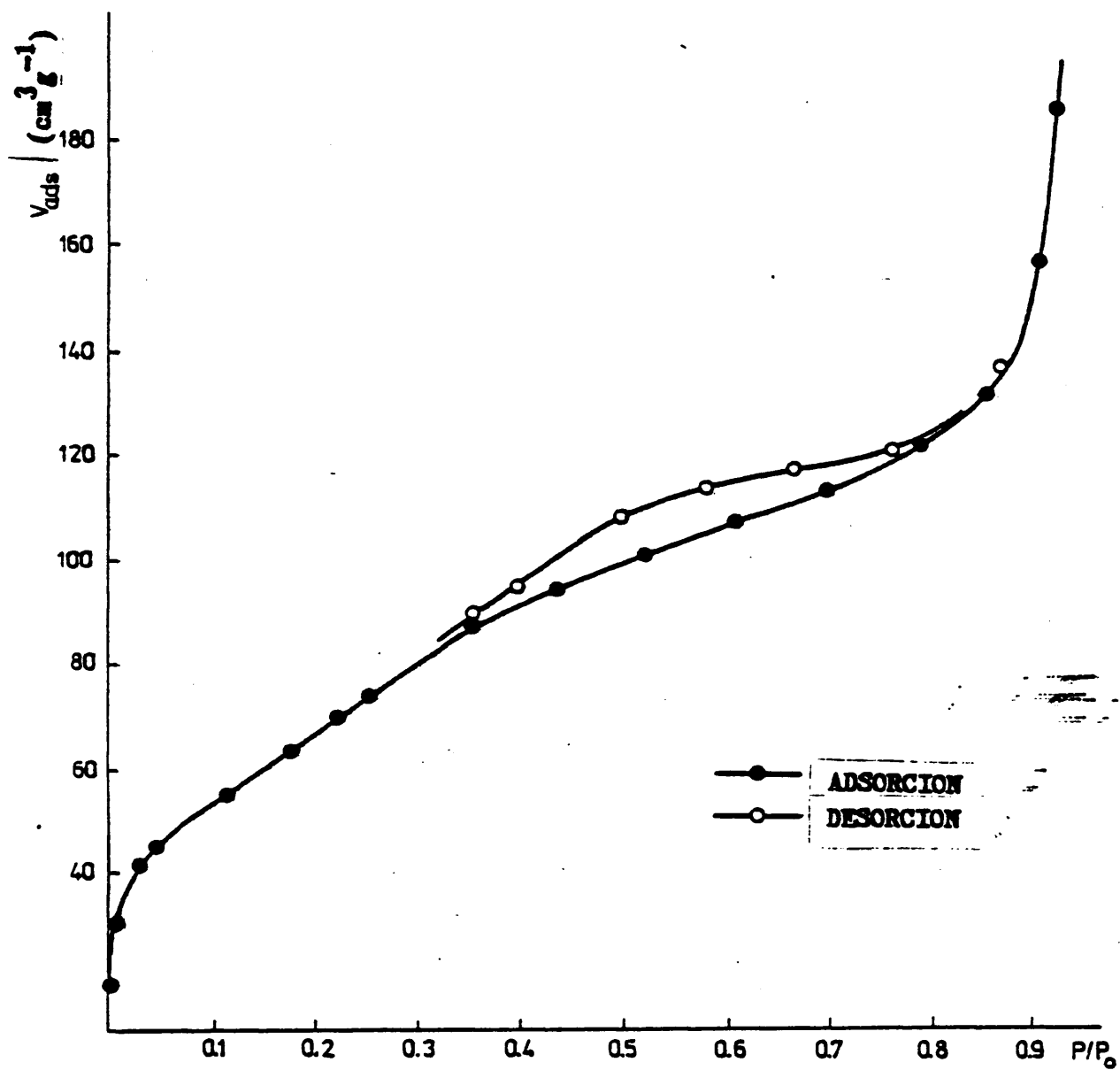


Fig 4.3

Isoterma de adsorción-desorción de N_2 (77 K) sobre MgO SEA
(muestra desgasificada a 873 K).

y (iv) son preponderantes. Es significativo que las discrepancias entre las superficies específicas BET y de rayos X sean mayores en las muestras de elevada superficie específica (SEA); esto se debe, muy probablemente, a la presencia en estas muestras tanto de una mayor "superficie interna" como de una mayor proporción de cristales muy pequeños.

4.2.4 Parámetros reticulares

La figura 3.28 muestra que en los tres casos, especímenes SEB, SEM y SEA, existe un incremento lineal del parámetro de red, a_0 , con la concentración de cobalto. Este resultado, juntamente con el hecho de que en las películas de difracción no se observasen -- nunca otras líneas que las correspondientes a una red (expandida) de MgO , es una buena indicación de la formación de disoluciones sólidas. (*)

La variación del parámetro reticular, Δa_0 , es de $+5.8 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ por ion de cobalto (por cada 100 iones cobalto + magnesio), y está en buen acuerdo con el valor $\Delta a_0 = +5 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ por ion de cobalto, encontrado por Cimino y colaboradores (58) para disoluciones

(*) Una evidencia adicional sobre la formación de disoluciones sólidas proviene del trabajo de A.Hagan⁽¹⁶⁶⁾ que midió las susceptibilidades magnéticas de estas muestras entre 78 y 373 K, encontrando, en todos los casos, valores correspondientes a iones Co^{2+} uniformemente dispersos y con coordinación octaédrica.

sólidas CoO-MgO diluídas en cobalto (espécimenes de su superficie específica media). El valor teórico de Δa_o - calculado a partir de la ley de Végard es de $\Delta a_o = +4.9 \times 10^{-4} \text{ Å}$ por ion de cobalto ($a_o \text{ MgO} = 4.2112 \text{ Å}$, ---- $a_o \text{ CoO} = 4.260 \text{ Å}$); por tanto, el sistema CoO-MgO muestra una desviación positiva de la ley de Vegard en el intervalo de concentraciones estudiado.

El resultado más notorio del presente trabajo es el hallazgo de que la variación del parámetro de red con la concentración de cobalto es la misma para los espécimenes SEA que para los SEM y SEB. Este hecho proporciona una indicación clara de que la solubilidad en el estado sólido entre los óxidos CoO y MgO - se mantiene, incluso para tamaños de partícula inferiores a 500 Å .

La recta que representa los valores de a_o frente a $[\text{Co}]$ para las muestras SEM (figura 3.22) -- aparece ligeramente por encima de la correspondiente - recta para las muestras SEB. Este pequeño desplazamiento (parámetros reticulares ligeramente mayores en los espécimenes SEM) puede ser asignado a la formación de una capa fina de hidróxido sobre los óxidos SEM. Esta capa impondría una dilatación de la red cristalina que es medible cuando el tamaño de los cristales es de unos

500 a 2000 Å,^{o(156)} como sucede en el presente caso.

La figura 3.22 muestra también que el valor de a_0 para el MgO SEA es aproximadamente unos -- 0.0015 Å más pequeño que el valor correspondiente para el MgO SEB. Esta diferencia en los valores del parámetro reticular puede explicarse como efecto de una contracción de la red cristalina del MgO SEA debida a que sus microcristales tienen un tamaño muy pequeño. Es sabido que los cristales muy pequeños tienen un exceso de energía de superficie que da como resultado la aparición de una tensión superficial que puede modificar el valor de los parámetros reticulares.^(196,197) En cristales iónicos las tensiones superficiales son, en general, positivas; por tanto, cabe esperar que el parámetro de red de los cristales muy pequeños sea ligeramente inferior al que correspondería a cristales bien desarrollados.

Anderson y Scholz⁽¹⁹⁸⁾ han llevado a cabo cálculos teóricos sobre la variación del parámetro de red con el tamaño de microcristales para algunos compuestos iónicos. Los resultados de estos autores, para el caso del MgO, se presentan de forma resumida en la figura 4.4. De acuerdo con tales resultados la disminución del parámetro reticular en el MgO SEA, cuyo tama-

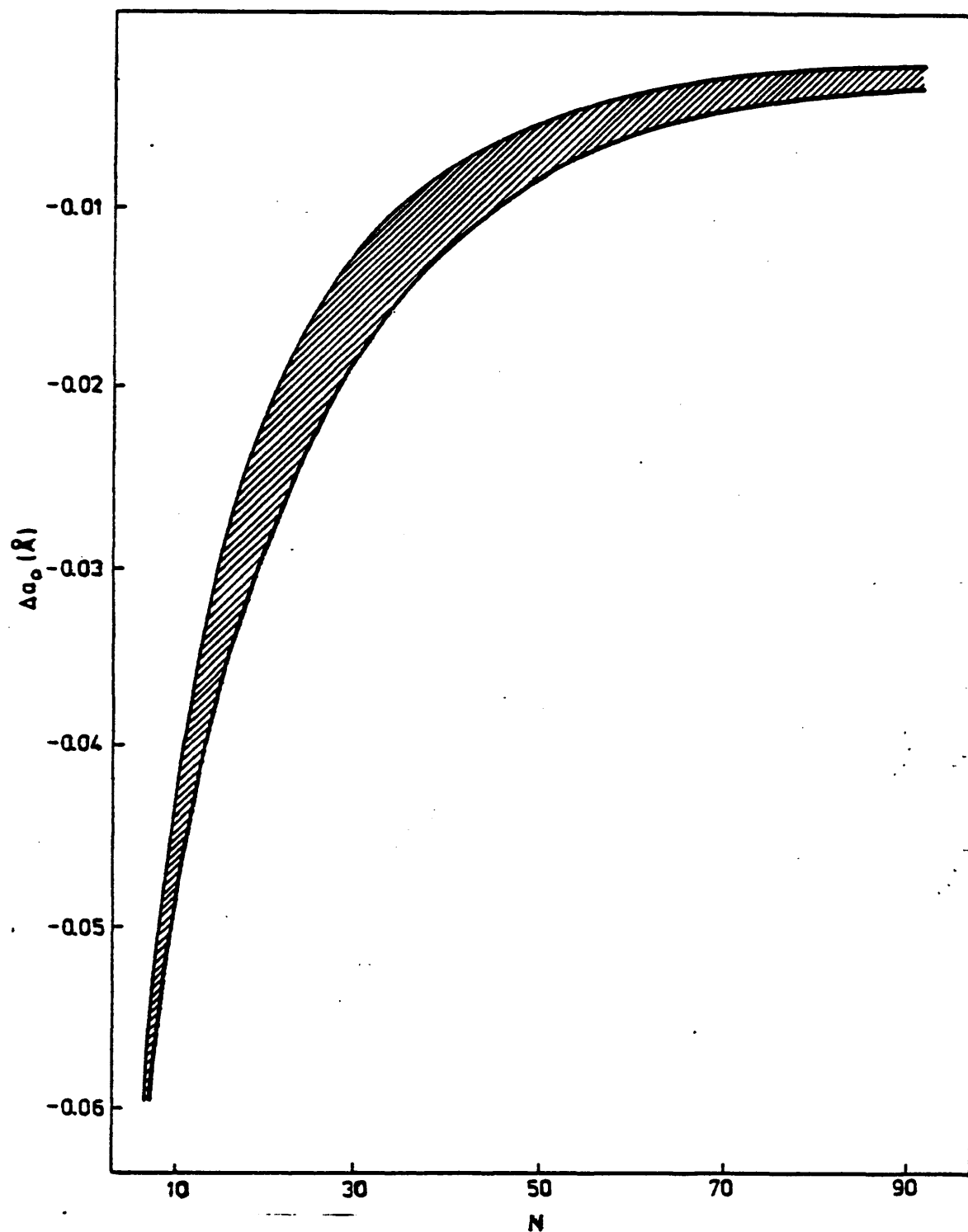


Fig 4.4

Variación del parámetro de red del MgO con el tamaño medio de los cristales (cubos de N iones)

No de cristales es de 137 \AA ($N \approx 53$ en la figura 4.4), _
 debería ser de 0.006 \AA . El valor de 0.0015 \AA encontra-
 do experimentalmente es del mismo orden de magnitud. -
 Teniendo en cuenta el carácter aproximado de los cálcu-
 los de Anderson y Scholz, y el hecho de que las deter-
 minaciones experimentales siempre presuponen cierto --
 error, puede admitirse que el acuerdo es satisfactorio.

4.2.5 Espectros de reflectancia del óxido de magnesio puro

La figura 3.25 muestra que, como cabía es-
 perar, los espectros a vacío del MgO SEM y SEA no pre-
 sentan ninguna banda en la región comprendida entre --
 25.000 y 4.000 cm^{-1} . No obstante, cuando las muestras_
 han sido expuestas a la atmósfera, aparecen dos bandas
 centradas a 7.200 y 5.100 cm^{-1} respectivamente, y una_
 tercera banda más intensa que se extiende en el infrarro-
 jo. Estas tres bandas, que también se desarrollan cuan-
 do se expone óxido de magnesio desgasificado a una pre-
 sión de unos pocos torr de vapor de agua, han sido ---
 asignados a vapor de agua absorbido sobre MgO.⁽¹⁶⁶⁾

Los espectros de la figura 3.25 muestran_
 también la gran reactividad de superficie del MgO SEA,
 comparada con la menor reactividad del MgO SEM. Así, -
 puede observarse que la intensidad de las bandas corres-

pondientes al vapor de agua absorbido, es mucho mayor_ en el caso de la muestra MgO SEA expuesta a la atmósfera durante sólo 5 horas, que para la muestra MgO SEM expuesta a la atmósfera durante un período de tiempo - de 14 días.

4.2.6 Espectros de reflectancia de las disoluciones sólidas

MCo 3

El espectro a vacío de la muestra MCo 3 - SEB (fig. 3.26A) presenta dos bandas de absorción centradas a 8.500 y 19.800 cm^{-1} respectivamente, y un hombro de esta última banda a 16.500 cm^{-1} . Como puede apreciarse en la tabla 4.3, la posición de estos máximos de absorción está en buen acuerdo con la descripción dada por Low⁽¹⁶³⁾ (y por Pappalardo y colaboradores⁽¹⁶⁵⁾) del espectro UV-vis de un monocristal de CoO-MgO. Se concluye, por tanto, que el espectro de la figura 3.26A corresponde a Co^{2+} disperso, en coordinación octaédrica, en la matriz de MgO.

Los espectros a vacío del MCo 3 SEM y MCo 3 SEA (figs. 3.26B y 3.26D) muestran bandas de absorción adicionales centradas a 7.100, 13.900, 16.800 y 18.000 cm^{-1} . Estas bandas, que no están presentes en el espectro de MCo 3 SEB, aparecen bien desarrolladas en el --

Tabla 4.3

Maximo de absorción (cm ⁻¹) Low	Transición	Máximo de absorción (cm ⁻¹) Presente tra bajo.
8.470	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	8.500
9.080	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2E_g (G)$	---
17.200	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$	16.500
	$y^{10} \quad {}^2T_{1g} (G)$	
18.700	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$	---
19.600	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g} (P)$	19.800
20.500	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2T_{1g} (P)$	
24.600	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g} (G)$	---
28.500	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2T_{1g} (H)$	---

203

Óxido de superficie específica media (MCo 3 SEM), y son dominantes en el espectro del óxido de superficie específica alta (MCo 3 SEA). Se infiere, por tanto, que la especie cromofora que da lugar a dichas bandas está localizada en las capas más externas (superficie) del sólido. La interpretación de este "espectro de superficie", sin embargo, no es sencilla y, como se verá más adelante, es muy probable que las nuevas bandas de absorción sean debidas a más de una especie cromofora. Debe quedar claro, no obstante, que todas las bandas de absorción provienen de iones cobalto, ya que el espectro a vacío del MgO SEA no presenta ninguna banda en la región comprendida entre 25.000 y 5.000 cm^{-1} (fig. 3.25).

Es razonable suponer que algunos de los iones Co^{2+} que se encuentran en la superficie de los cristales estén penta o tetracoordinados. La presencia de esta última coordinación es quizá bastante probable, puesto que es sabido que el Co^{2+} forma muchos complejos tetraédricos; de hecho forma más complejos tetraédricos que ningún otro metal de transición.⁽¹⁹⁹⁾ Por otra parte, es también conocida la existencia de compuestos de cobalto (II) pentacoordinado⁽²⁰⁰⁻²⁰³⁾ y, en principio, cabría esperar la existencia de esta coordinación⁽²⁰⁴⁾ en las caras {100} de los cristales de MgO.

La figura 4.5 reproduce los espectros UV-vis del Co^{2+} en coordinación tetraédrica⁽²⁰⁵⁾ y piramidal de base cuadrada.⁽²⁰⁶⁾ En el espectro del cobalto (II) tetraédrico aparecen máximos de absorción a 7.000, 15.300, 16.300 y 17.700 cm^{-1} (fig. 4.5 y tabla 3.12). La presencia de Co^{2+} en coordinación tetraédrica podría por tanto explicar las bandas de absorción de las disoluciones sólidas CoO-MgO SEA y SEM que aparecen a 7.100, 16.800 y 18.000 cm^{-1} . Sin embargo, queda todavía por asignar la banda a 13.900 cm^{-1} . El espectro del Co^{2+} pentacoordinado sí muestra una banda de absorción en esta región, pero cualquier intento de asignar el máximo a 13.900 cm^{-1} a cobalto (II) pentacoordinado encuentra con la dificultad de que la banda que aparece a 22.000 cm^{-1} en el espectro de la figura 4.5 (b) no se observa en el espectro correspondiente a las muestras CoO-MgO . No obstante, no puede descartarse la posibilidad de que exista Co^{2+} pentacoordinado, máxime si se tiene en cuenta que es muy probable que exista una relajación de las posiciones relativas del catión y los aniones en la base de la pirámide. Esta relajación causaría una distorsión de la simetría que, con toda probabilidad, daría como resultado un cambio en las intensidades relativas, y posiciones, de los máximos de absorción del espectro⁽²⁰⁷⁾.

Un proceso de relajación más severo facilitaría el desplazamiento de los iones Co^{2+} de la super

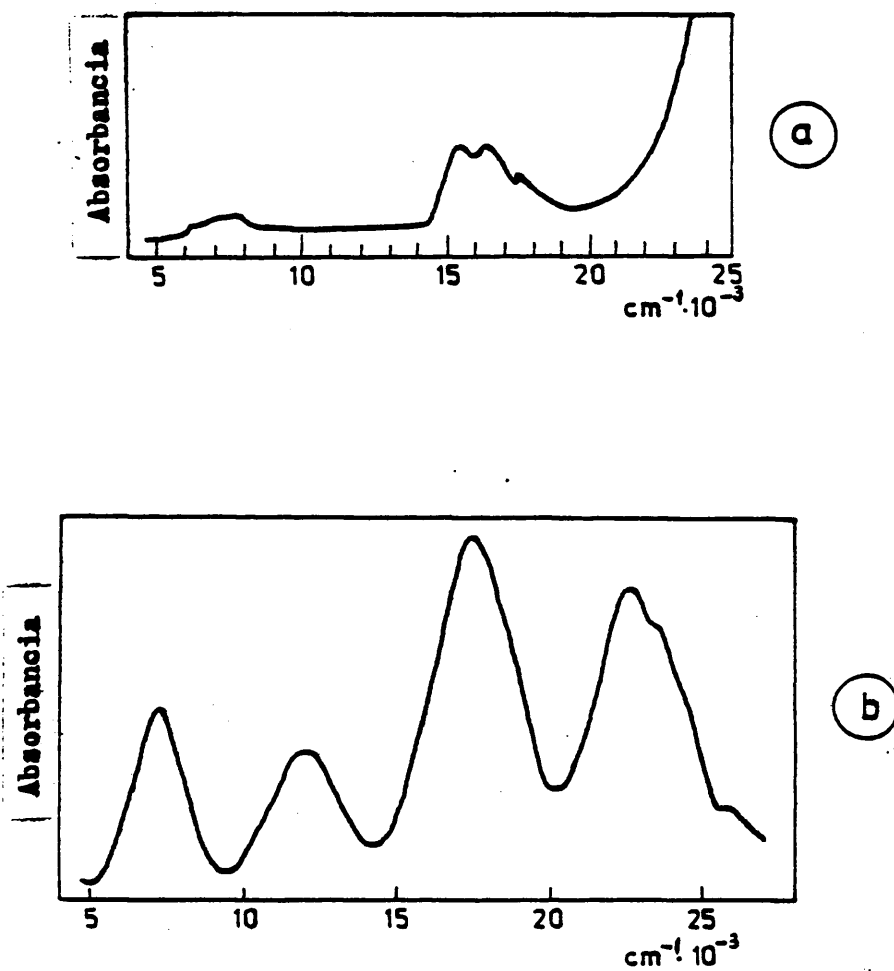


Fig 4.5

Espectros de absorción del Co^{2+} en coordinación tetraédrica (a),
y piramidal de base cuadrada (b)

'ficie hacia huecos tetraédricos. Es posible que por este mecanismo se formen especies Co^{2+} tetracoordinadas, tanto distorsionadas como no distorsionadas.

Cabe concluir que, sobre la base única de la evidencia espectroscópica UV-vis, no es posible asignar de forma inequívoca el máximo de absorción a 13.900 cm^{-1} (podría deberse a Co^{2+} en coordinación tetraédrica distorsionada). Debe quedar claro, sin embargo, que el "espectro de superficie" de las disoluciones sólidas CoO-MgO , SEA y SEM, se debe a iones Co^{2+} con un índice de coordinación inferior al octaédrico.

Los espectros C y E de la figura 3.26 muestran como la exposición de los especímenes CoO-MgO al aire destruye el "espectro de superficie", regenerando el espectro octaédrico. (El máximo de absorción a 7.200 cm^{-1} se debe a un sobretono de agua $(166,208)$). Este efecto se debe probablemente a que la adsorción de vapor de agua elimina la baja coordinación del cobalto (II).

4.2.7 Estudio espectroscópico de la adsorción de oxígeno

El efecto de la adsorción de oxígeno sobre el espectro UV-vis del MCo 7.5 se muestra en la figura 3.27. El espectro B fué tomado 2 horas después de la -

admisión de una dosis de 260 torr de oxígeno sobre la muestra. Como puede observarse, la adsorción de oxígeno debilita el "espectro de superficie", pero no lo destruye totalmente como en el caso de la exposición de las muestras a la atmósfera. El desgasificado posterior a 1273 K regenera el "espectro de superficie".

El hecho de que la banda a 7.100 cm^{-1} sea todavía claramente distinguible después de dosificar -- 260 torr de oxígeno, indica que, al menos parte del Co^{2+} de bajo índice de coordinación, no se encuentra en la capa superficial más externa, siendo por tanto moderadamente estable hacia la adsorción de oxígeno. El vapor de agua, sin embargo, ataca las capas superficiales de la matriz de óxido de magnesio, destruyendo completamente el espectro de superficie (figura 3.26).

Puede observarse asimismo en el espectro de la figura 3.27 que, tras la adsorción de oxígeno, se desarrolla una banda de absorción muy amplia, que comienza a unos 12.000 cm^{-1} y se extiende en el UV. Esta banda es muy probablemente debida a procesos de transferencia de carga, p. ej. $\text{O}_{2(g)} + 2\text{Co(II)} \rightarrow \text{O}_{2(ads)} + 2\text{Co(III)}$, o bien $\text{O}_{2(g)} + \text{Co(II)} \rightarrow \text{O}_{2(ads)} + \text{Co(III)}$, quizá con cierta contribución de absorción debida a intervalencia ($\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$).

4.2.8 Comentarios finales

Los resultados de difracción de rayos X y electrones (y asimismo las medidas de susceptibilidad magnética⁽¹⁶⁶⁾) evidencian la formación de disoluciones sólidas. Además este comportamiento es independiente del grado de subdivisión de las muestras. Así, se encuentra que la variación (lineal) del parámetro de red con la concentración de cobalto es idéntica en los tres grupos de óxidos, SEB, SEM y SEA.

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis, sin embargo, proporcionan evidencia de que en las disoluciones sólidas SEM y SEA existen, en las capas superficiales de los cristales, iones Co^{2+} en coordinación distinta a la octaédrica.

Pese a la discrepancia aparente entre estas conclusiones, los dos grupos de resultados experimentales mencionados no sólo no son contradictorios sino que se complementan para dar una imagen consistente de la estructura de los sólidos en estudio. El interior de los cristales está formado, en todos los casos (óxidos SEB, SEM y SEA), por una disolución sólida entre los óxidos CoO y MgO , con los iones Co^{2+} dispersos, y ocupando posiciones octaédricas, en la matriz de óxido de magnesio. En las capas superficiales, sin embar-

go, la relajación de la estructura cristalina permite_ que parte de los iones del metal de transición adopten posiciones de baja coordinación, fundamentalmente tetraédrica. La relajación de superficie aumenta a medida que disminuye el tamaño de los cristales, por lo -- que en los óxidos SEA el "espectro de superficie" es -- dominante. Debe recordarse, no obstante, que este hecho no significa que haya más iones Co^{2+} con bajo índice de coordinación que octaédricos, ya que la coordinación no centrosimétrica de los primeros da lugar a que las bandas de absorción UV-vis sean mucho más intensas.

4.3 Sistema Co Al₂O₄ - CoGa₂O₄

4.3.1 Parámetro de red

La figura 3.28 muestra que existe una variación uniforme del parámetro reticular, a_0 , con la --composición de los óxidos mixtos $\text{CoGa}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ desde $x=0$ hasta $x=2$. Este resultado, juntamente con el hecho ^{de} que todas las reflexiones observadas en los difractogramas --pudieran ser indexadas en un único sistema cúbico centrado en la caras, permite concluir que existe solubilidad mutua total entre las espinelas CoAl_2O_4 y CoGa_2O_4 , a la temperatura de 1073 K.^(*)

La línea que representa la variación del parámetro de red con la composición (figura 3.28) evidencia una ligera desviación negativa de la ley de Vegard. Resultados análogos han sido obtenidos por Schiavello y colaboradores⁽⁶³⁾ para disoluciones sólidas $\text{CoGa}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ preparadas también a 1073 K.

4.3.2 Parámetro del oxígeno

La variación del parámetro del oxígeno, u, con la composición de las muestras $\text{CoGa}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$, desde $x=0$ hasta $x=1$, se representa en la figura 3.29, don-

(*) Aunque las muestras fueron preparadas a 1473 K, han sido sometidas posteriormente a un recocido a 1073 K, -seguido de enfriamiento brusco (Sección 3.3.4).

de puede apreciarse una disminución progresiva de u a medida que aumenta la concentración de Ga^{3+} . Esta disminución de u supone un aumento del volumen del hueco octaédrico con relación al tetraédrico, pues, aunque los valores experimentales obtenidos para el parámetro del oxígeno son en todos los casos superiores al valor ideal ($u_{\text{ideal}} = 0.375$), la relación de tamaños entre los huecos octaédrico y tetraédrico es siempre mayor cuanto menor es el valor de u . (Figura 4.6).

El incremento del volumen del hueco octaédrico con relación al tetraédrico a medida que aumenta la concentración de Ga^{3+} , no puede ser asignado a una ocupación preferencial de los huecos octaédricos por este catión, ya que las determinaciones del parámetro de inversión (Sección 3.3.5) han demostrado que el Ga^{3+} ocupa preferentemente huecos tetraédricos. Es probable que el efecto tenga su origen en la capacidad del galio (III) para formar enlaces galio-oxígeno con un marcado carácter covalente en coordinación tetraédrica, mediante el uso de orbitales híbridos sp^3 del catión. (209) Este carácter covalente tendría como consecuencia el --acortamiento de la distancia de enlace anión-catión y, en consecuencia, la disminución del tamaño del hueco tetraédrico, con el consiguiente aumento relativo del octaédrico.

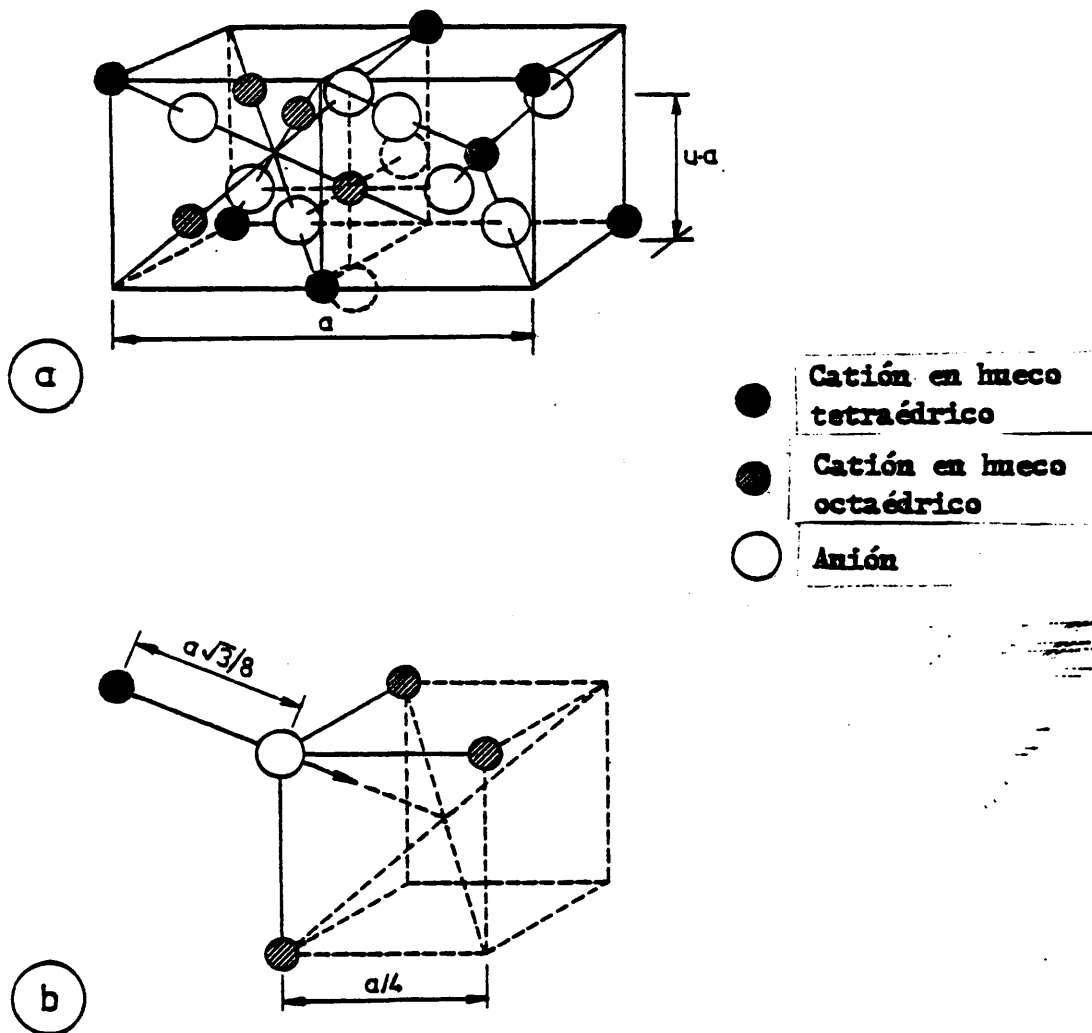


Fig 4.6

- a) Parámetro u
 b) Dirección de desplazamiento del anión cuando $u > 3/8$

No se conoce que existan en la literatura datos sobre el parámetro del oxígeno de estas espinelas mixtas.

4.3.3 Distribución de cationes

En la figura 3.30 se representa la variación del parámetro de inversión, γ , con el contenido en galio, x , para $0 \leq x \leq 1$. A partir de $x > 0.25$ se observa un aumento progresivo de γ a medida que aumenta x . La causa de este comportamiento hay que buscarla en el hecho de que el ion Ga^{3+} , debido a su marcada preferencia tetraédrica,⁽²⁰⁹⁾ tiende a desplazar de los huecos tetraédricos a los iones Co^{2+} (y Al^{3+}), aumentando en consecuencia el parámetro de inversión a medida que aumenta el contenido en galio. Es interesante observar, no obstante, que para valores de x menores que 0.2 se observa una ligera disminución de γ al aumentar x (mínimo para $x = 0.2-0.25$). Este efecto, que también fue observado por Schiavello y colaboradores⁽⁶³⁾ no se ha podido explicar de modo satisfactorio hasta el momento -- presente.^(*)

(*) La disminución de γ con el contenido en galio, en las primeras etapas de la sustitución de Al^{3+} por Ga^{3+} , ha sido explicada por Schiavello y colaboradores⁽⁶³⁾ del modo siguiente: Los iones Ga^{3+} , debido a su fuerte preferencia tetraédrica tienden a sustituir a los iones Al^{3+} en los huecos tetraédricos; ahora bien, puesto que los valores de los radios iónicos del Ga^{3+} y del Al^{3+} en coordinación tetraédrica son de 0.47 y 0.39 Å respectivamente,⁽⁵⁾ la sustitución de Al^{3+} por Ga^{3+} tiende a producir una menor densidad de carga positiva en los huecos tetraédricos. Como consecuencia, los iones O^{2-} se polarizan hacia los huecos octaédricos, favoreciendo una mayor tendencia de los iones Al^{3+} a ocupar estos huecos, con el consiguiente desplazamiento de los iones Co^{2+} hacia huecos tetraédricos.

Para $x > 0$, los valores de γ que se muestran en la tabla 3.18 (y figura 3.30) corresponden a espinelas recocidas a 1073 K y enfriadas bruscamente. En el caso del CoAl_2O_4 se determinó también el valor de γ correspondiente a una muestra recocida a 1473 K, encontrándose $\gamma=0.31$, frente al valor $\gamma=0.29$ para la muestra equilibrada a 1073 K. El aumento de γ con la temperatura de recocido refleja la tendencia hacia una distribución más desordenada a medida que aumenta la temperatura (el máximo grado de desorden en la distribución de cationes correspondería a $\gamma=2/3$). En el caso de las espinelas que contienen galio no puede observarse el efecto análogo, debido a que las variaciones correspondientes serían inferiores al margen de error experimental.

.../... Esta explicación encuentra, no obstante, con la dificultad de que si los iones Ga^{3+} tienen una fuerte preferencia por la coordinación tetraédrica es, precisamente, en virtud del elevado grado de covalencia del enlace $\text{Ga}_{\text{tet}} - \text{O}^{2-}$ (209) ¿Puede entonces hablarse de polarización de los iones O^{2-} hacia las posiciones octaédricas? A nuestro juicio serían necesarias medidas precisas de la densidad electrónica en torno a las posiciones tetraédricas y octaédricas para esclarecer estos hechos.

4.4 Sistema CuIn_2O_4 - CdIn_2O_4

4.4.1. Estructura cristalina del CdIn_2O_4

Como se dijo en la sección 1.5.2, la estructura cristalina del indato de cadmio (CdIn_2O_4) ha dado origen a cierta controversia; así, mientras que Passerini⁽⁷⁴⁾ asigna a este compuesto una estructura tetragonal con $a=8.650 \text{ \AA}$ y $c=9.875 \text{ \AA}$ Skribljak y colaboradores⁽⁷⁵⁾ le asignan una estructura cúbica, tipo espinela, con $a_0=9.115 \text{ \AA}$. El estudio por difracción de rayos X, llevado a cabo en el presente trabajo, demuestra que todas las líneas del diagrama de polvo del CdIn_2O_4 pueden ser indexadas en un sistema cúbico, encontrándose para el parámetro de red el valor $a_0=9.1653 \text{ \AA}$ (para las muestras preparadas en aire).

La concordancia entre los espaciados d observados y los calculados es muy buena, como se puede apreciar por inspección de la tabla 4.4 en la que se dan los valores correspondientes a las reflexiones de ángulo elevado. Por otra parte, la tabla 3.21 muestra que las extinciones sistemáticas son consistentes con una estructura tipo espinela, cuyo grupo espacial (Fd3m) impone sobre las reflexiones permitidas las condiciones de simetría: (168)

$$hkl: h+k, k+l, l+h = 2n$$

$$hhl: l+h = 2n$$

$$Ok\bar{l}: (k, l = 2n); k+l = 4n$$

Por consiguiente se concluye que, bajo las condiciones experimentales empleadas en el presente trabajo, el compuesto CdIn_2O_4 presenta una estructura cúbica tipo espi

Tabla 4.4

Espaciados interplanares del CdIn_2O_4

Reflexión	<u>d</u> observada (\AA)	<u>d</u> calculada(\AA)
931	0.9604	0.9608
844	0.9351	0.9354
<u>1020</u>	0.8985	0.8987
951	0.8857	0.8860
<u>1022</u>	0.8817	0.8819
<u>1111</u>	0.8263	0.8264
880	0.8100	0.8101
<u>1131</u>	0.8007	0.8008
<u>1060</u>	0.7859	0.7859
<u>1133</u>	0.7774	0.7774
<u>1062</u>	0.7746	0.7746

4.4.2 Parámetro de red del CdIn_2O_4

a) Muestras preparadas en aire

La tabla 3.22 muestra que el CdIn_2O_4 preparado en aire presenta un parámetro reticular de ---- $a_0 = 9.1653 \text{ \AA}$, independientemente de la temperatura de -- preparación (entre 1073 y 1323 K). Por otra parte, la -- figura 3.38 muestra que no aparecen discontinuidades en el valor de a_0 desde la temperatura ambiente hasta -- 1390 K, dando así evidencia de que no existe mas que -- una variedad cristalina del CdIn_2O_4 en este intervalo -- de temperaturas, y a presión atmosférica.

El valor de a_0 encontrado en el presente trabajo ($a_0 = 9.1653 \text{ \AA}$) no está en muy buen acuerdo con el valor $a_0 = 9.115 \text{ \AA}$ encontrado por Skribljak y colaboradores ⁽⁷⁵⁾ para una muestra de CdIn_2O_4 que había sido preparada por reacción en el estado sólido entre CdO e -- In_2O_3 , a 1073 K en aire. Un análisis crítico del trabajo de estos autores puso de manifiesto que habían calculado el valor de a_0 a partir de un diagrama de Debye-Scherrer obtenido con radiación $\text{Mo K}\alpha$, y que habían observado solamente difracciones de ángulo bajo ($\theta < 22.4^\circ$). Como es sabido (Sección 2.1), el uso exclusivo de difracciones de ángulo bajo en el cálculo de parámetros de red a partir de diagramas de polvo puede conducir a imprecisiones considerables, máxime en el caso de sólidos con

gran poder de absorción de los rayos X (como es el CdIn_2O_4). El error debido a la absorción hace que los valores de a_0 calculados a partir de difracciones de ángulo bajo sean menores que el verdadero (Sección 2.1.5), de modo que esto explicaría, al menos en parte, la diferencia existente entre el valor de a_0 encontrado por Skribljak y colaboradores (reflexiones con $\theta < 22.4^\circ$) y el encontrado en el presente trabajo (extrapolado a 90°).

Cabe añadir que, como se verá más adelante, es muy probable que pequeñas desviaciones de la estequiometría puedan producir variaciones sustanciales del parámetro de red. No obstante no parece que ésta sea la causa de la discrepancia entre los resultados citados por Skribljak y colaboradores y los obtenidos en el presente trabajo, ya que las muestras han sido preparadas, en ambos casos, en condiciones muy similares.

b) Muestras preparadas en oxígeno

El valor de a_0 para el CdIn_2O_4 preparado en oxígeno es de $a_0 = 9.1635 \text{ \AA}$ (tabla 3.22), y por tanto significativamente inferior al valor $a_0 = 9.1653 \text{ \AA}$ de la muestra preparada en aire a la misma temperatura (1323 K). Los resultados del análisis químico de ambas muestras (tabla 3.20) indican que el compuesto preparado en aire es ligeramente deficiente en oxígeno mientras

que el preparado en oxígeno no presenta esta deficiencia (las diferencias entre la composición teórica y la experimental están dentro de los límites de error del análisis químico).

De acuerdo con Cimino y Marezio⁽²¹⁰⁾ el óxido de cadmio puro no estequiométrico (con deficiencia aniónica) presenta un parámetro de red superior al que corresponde al CdO estequiométrico. La diferencia es probablemente debida al hecho de que el CdO no estequiométrico contiene iones Cd^+ , o incluso átomos de cadmio, que, al tener un tamaño mayor que el de los iones Cd^{2+} , causan una expansión de la red cristalina del óxido. -- Puesto que el CdIn_2O_4 preparado en aire resultó ser ligeramente deficiente en oxígeno, es razonable suponer que posee algunos cationes con bajo estado de oxidación (probablemente Cd^+) que causarían una expansión de la red cristalina, explicando así el hecho experimental de que el parámetro de red de la muestra preparada en aire sea mayor que el del CdIn_2O_4 preparado en oxígeno.

4.4.3 Parámetros reticulares de las muestras $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{In}_2\text{O}_4$

a) Muestras preparadas a baja temperatura (muestras TB)

Los especímenes $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{In}_2\text{O}_4$ preparados a 1173 K en aire presentan una disminución lineal del parámetro reticular, a_0 , a medida que aumenta el conte-

nido en cobre desde cero hasta 2.4 mol % (figura 3.39). Este es el efecto que cabe esperar como consecuencia de la sustitución de iones Cd^{2+} por iones Cu^{2+} en la espi-
nela CdIn_2O_4 , ya que el radio iónico del Cu^{2+} es menor_ que el del Cd^{2+} , ya sea en coordinación tetraédrica u -
octaédrica (tabla 1.1). Por tanto puede concluirse que_ la disminución de a_0 a medida que aumenta el conteni-
do en cobre indica la formación de disoluciones sólidas.

Para los espécimenes con $\text{Cu} > 2.4$ mol % (muestras CICu 4(TB) y CICu 10(TB)) el parámetro de red permanece con el valor constante de $a_0 = 9.1603 \text{ \AA}$, indi-
cando así el límite de solubilidad a 2.4 mol % de CuO - (figura 3.39). El óxido de cobre en exceso reacciona con el óxido de indio para dar el compuesto $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$, cuyas líneas de difracción de rayos X son observables en el -
diagrama de la muestra CICu 10 (TB). La presencia del_ compuesto $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ da a las muestras una coloración ver-
dosa, que se distingue facilmente aun antes de que la - nueva fase se encuentre en suficiente proporción para -
dar sus líneas de difracción características.

b) Muestras preparadas a temperatura media(muestras
TM)

La figura 3.39 muestra que un incremento_ en la temperatura de calcinación, desde 1173 K hasta --
1223 K, da como resultado un aumento de la solubilidad_

desde 2.4 hasta 2.9 mol % CuO. Este aumento de la solubilidad con la temperatura es una consecuencia de la contribución del término entrópico a la energía libre (Sección 1.2.6).

c) Muestras preparadas a temperatura elevada (muestras TA)

El parámetro de red de los especímenes -- $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{In}_2\text{O}_4$, preparados a 1323 K en oxígeno, disminuye también linealmente a medida que aumenta el contenido en cobre desde cero hasta 5.2 mol %, como se muestra en la figura 3.39. Puede observarse, sin embargo, que la recta que representa los valores de a_0 frente al contenido en cobre de las muestras TA está por debajo de la recta correspondiente para las muestras TB y TM. Esto se debe, muy probablemente, al hecho ya comentado de que el parámetro de red del CdIn_2O_4 preparado en oxígeno es menor que el que corresponde al mismo compuesto preparado en aire.

Cabe destacar que, aunque la recta que representa a_0 frente al contenido de cobre para las muestras TA no coincide con la recta correspondiente para las muestras TB y TM, la pendiente de estas rectas es la misma, es decir, en todos los casos se obtiene el valor $\Delta a_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ por ion Cu^{2+} . Puede concluirse, por con

siguiente, que los límites de solubilidad en el sistema $\text{CuIn}_2\text{O}_4 - \text{CdIn}_2\text{O}_4$ se encuentran a 2.4, 2.9 y 5.2 mol % CuIn_2O_4 , según que la temperatura de recocido sea de -- 1173, 1223 ó 1323 K respectivamente.

4.4.4 Distribucion de cationes

No es fácil predecir la distribución de cationes más probable en el CdIn_2O_4 , ya que ambos cationes, Cd^{2+} e In^{3+} , tienen una marcada preferencia tetraédrica, como lo demuestra el hecho de que todas las espínelas conocidas de indio tienen una estructura inversa, (59) mientras que las espínelas de cadmio tienen estructura normal.⁽⁵⁹⁾ Se deduce, por consiguiente, que en el CdIn_2O_4 debe establecerse una fuerte competencia entre los cationes Cd^{2+} e In^{3+} por la ocupación de los huecos tetraédricos. Esto hace que la determinación de la distribución de cationes en el CdIn_2O_4 ofrezca un marcado interés teórico. Desafortunadamente, no obstante, dicha determinación presenta bastantes dificultades desde el punto de vista experimental. El hecho de que ambos cationes (Cd^{2+} e In^{3+}) posean idéntico poder de difracción de rayos X⁽¹⁶⁸⁾ hace que esta técnica sea de difícil aplicación. La espectrometría UV-vis, por otra parte, tampoco es aplicable a este problema concreto, ya que ambos cationes tienen una configuración electrónica d^{10} , y por tanto no presentan transiciones d-d. La difracción de neutrones^(211,212) sería, probablemente, la

mejor alternativa, aunque no hay que olvidar que el hecho de que los núcleos de Cd e In posean una elevada sección de captura para los neutrones puede dar lugar, asimismo, a dificultades experimentales. Es también posible que pudiera derivarse información sobre el parámetro de inversión del CdIn_2O_4 mediante el estudio de su espectro infrarrojo (determinación y asignación de las vibraciones de red). La aplicación de esta técnica experimental a la determinación de la distribución de cationes en espinelas se encuentra ilustrada en los trabajos de White y DeAngelis,⁽²¹³⁾ Grimes⁽²¹⁴⁾ y Tarte y colaboradores⁽²¹⁵⁻²¹⁷⁾.

En cuanto a las espinelas mixtas $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{In}_2\text{O}_4$ ---- los espectros UV-vis que se presentan en la figura 3.40 proporcionan cierta información sobre la simetría de coordinación del ion Cu^{2+} . Las máximas de absorción que aparecen a 11.300 y 5.800 cm^{-1} en el espectro del CuGa_2O_4 corresponden a las transiciones ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ y ${}^2\text{T}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ del Cu^{2+} en coordinación octaédrica y tetraédrica respectivamente.⁽⁶⁷⁾ Los espectros de las muestras CICu 1(TB) y CICu 2(TB) no presentan ninguna singularidad, aparte de las bandas intensas de absorción por encima de los 20.000 cm^{-1} y por debajo de los 8.000 cm^{-1} que aparecen también en el espectro del CdIn_2O_4 . Sin embargo, en el espectro de la muestra CICu 4(TA), puede observarse un hombro a $\sim 11.000 \text{ cm}^{-1}$ que pone de manifiesto que, al menos parte del Cu^{2+} ocupa posiciones octaédricas en el

óxido $\text{Cu}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{In}_2\text{O}_4$. La intensa banda de absorción que comienza a desarrollarse sobre los 8.000 cm^{-1} en el CdIn_2O_4 hace imposible decidir sobre la posible presencia de iones Cu^{2+} en coordinación tetraédrica.

4.5. Sistema CuGa_2O_4 - CdGa_2O_4

4.5.1. Parámetros de red

El valor que se ha obtenido para el parámetro de red de la espinela CuGa_2O_4 , $a_0 = 8.298\text{ Å}$, está en muy buen acuerdo con los valores $a_0 = 8.28\text{ Å}$ y $a_0 = 8.297\text{ Å}$ encontrados por Panakh-Zade y Plyushchev⁽⁶⁶⁾ y por Tille⁽⁶⁷⁾, respectivamente. Delorme, en cambio, consigna para este compuesto un parámetro reticular $a_0 = 8.39\text{ Å}$ ⁽⁶⁵⁾. A la vista de los resultados obtenidos en el presente trabajo, y de aquéllos encontrados por los autores antes mencionados, el valor de a_0 citado por Delorme parece de masiado elevado.

Para la espinela CdGa_2O_4 se ha obtenido $a_0 = 8.601\text{ Å}$, es muy buen acuerdo con el valor $a_0 = 8.602\text{ Å}$ encontrado por Datta y Roy.⁽⁷⁰⁾ El valor consignado en la bibliografía con anterioridad, $a_0 = 8.39\text{ Å}$,⁽⁶⁹⁾ es, probablemente, demasiado bajo.

La variación continua del parámetro reticular, a_0 , con la composición en las muestras CuCG X (fi

gura 3.41) proporciona indicación clara de que a la temperatura de preparación, 1173 K, existe solubilidad mutua total entre los compuestos CuGa_2O_4 y CdGa_2O_4 . Una evidencia adicional sobre dicha solubilidad proviene -- del hecho de que todas las líneas que aparecen en los diagramas de difracción de rayos X pudieron ser indexadas, en todos los casos, en un único sistema cúbico, -- grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$. No se han encontrado datos bibliográficos sobre la solubilidad en este sistema.

4.5.2 Espectroscopía UV-vis

Los espectros UV-vis de las muestras -- CuCG 0.07, CuCG 0.15, CuCG 0.25, CuCG 0.42, CuCG 0.80 y CuGa_2O_4 se presentan en la figura 3.42. Los máximos de absorción que aparecen a $\sim 11.300 \text{ cm}^{-1}$ y 5.800 cm^{-1} -- corresponden; como se dijo anteriormente (Sección 4.4.4), a las transiciones ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ y ${}^2\text{T}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ del Cu^{2+} en coordinación octaédrica y tetraédrica, respectivamente.

El espectro de la muestra CuCG 0.07 presenta, bien desarrollada, la banda de absorción octaédrica, mientras que en la región de frecuencias correspondiente a la banda tetraédrica sólo aparece un hombro en el espectro de absorción. Estos hechos indican que las primeras fracciones de Cu^{2+} que sustituyen al Cd^{2+} en la espinela CdGa_2O_4 entran, preferentemente, en huecos octaédricos. Ahora bien, puesto que la espinela -- CdGa_2O_4 tiene una configuración normal⁽⁶⁹⁾ el único -- modo de que el Cu^{2+} ocupe huecos octaédricos ---

es mediante un desplazamiento concomitante de los iones Ga^{3+} a huecos tetraédricos. Este hallazgo no es del todo inesperado, ya que el Ga^{3+} tiene una preferencia tetraédrica mayor que la del Cu^{2+} (Baste considerar que la espinela CuGa_2O_4 tiene un parámetro de inversión $\gamma = 0.79$ (68)).

Los espectros de las muestras CuCG 0.15, CuCG 0.25, CuCG 0.42 y CuCG 0.80 ponen de manifiesto que, a medida que aumenta el contenido en cobre, van apareciendo cada vez más iones Cu^{2+} en coordinación tetraédrica, como se demuestra por el aumento creciente de la intensidad relativa de la banda tetraédrica en comparación con la octaédrica. Puede concluirse, por tanto, -- que el ion Cu^{2+} comienza por ocupar huecos octaédricos para ir luego, a medida que aumenta su concentración, -- acercándose a la relación $\frac{\text{Cu}^{2+}_{\text{tet}}}{\text{Cu}^{2+}_{\text{oct}}} = 0.21/0.79$ que -- corresponde al CuGa_2O_4 puro (68).

5. CONCLUSIONES

En esta memoria se exponen los resultados de las investigaciones llevadas a cabo sobre el comportamiento químico y características estructurales de los sistemas MnO-CaO, CoO-MgO, CoAl_2O_4 - CoGa_2O_4 , CuIn_2O_4 - CdIn_2O_4 , y --- CuGa_2O_4 - CdGa_2O_4 . El estudio crítico del conjunto de datos propios, y de los resultados consignados en la bibliografía consultada sobre el comportamiento de sistemas sólidos de naturaleza semejante, ha conducido a las siguientes conclusiones:

I. Sistema MnO-CaO

- Ia) El MnO y el CaO forman disoluciones sólidas en todas proporciones a 1273 K, a pesar de la gran diferencia de tamaños existente entre los iones Mn^{2+} y Ca^{2+} (20.5%).
- Ib) A concentraciones reducidas el ion Mn^{2+} sustituye al Ca^{2+} en la red cristalina del CaO sin modificar la simetría cúbica local.
- Ic) Los iones Mn^{2+} situados en la superficie de los cristales de MnO-CaO presentan insaturación coordinativa. Esta insaturación puede ser estudiada mediante análisis del espectro de resonancia de spin electrónico correspondiente
- Id) A concentraciones molares de Mn^{2+} inferiores a 0,5 mol % no se observan interacciones paramag

néticas entre los iones Mn^{2+} . Cuando la concentración de Mn^{2+} está comprendida entre 1 y 2% ($1 \leq [\text{Mn}^{2+}] \leq 2$) mol %, la interacción es fundamentalmente dipolar, mientras que para $[\text{Mn}^{2+}] > 3$ mol % la interacción es predominante de intercambio.

II. Sistema CoO-MgO

IIa) La solubilidad del óxido de cobalto (II) en óxido de magnesio es total y se mantiene incluso cuando el tamaño de los microcristales es del orden de 300 \AA .

IIb) En las disoluciones sólidas CoO-MgO con tamaño de cristales menor que 500 \AA el Co^{2+} sustituye al Mg^{2+} fundamentalmente en posiciones octaédricas (sustitución isomórfica). No obstante, en las capas superficiales, la relajación de la estructura cristalina permite que parte de los iones del metal de transición -- adopten posiciones de baja coordinación, principalmente tetraédrica.

IIc) Las partículas de óxido de magnesio con un tamaño medio de cristales de 137 \AA acusan una contracción de su red cristalina (debida a la energía de superficie) que se refleja en una disminución del parámetro reticular.

III. Sistema CoAl_2O_4 - CoGa_2O_4

IIIa) Los óxidos de estructura tipo espinela CoAl_2O_4 y CoGa_2O_4 se disuelven mutuamente en todas - proporciones a 1073 K.

IIIb) En el intervalo $0 \leq x \leq 1$ estudiado al paráme-
tro del oxígeno de las espinelas mixtas ---
 $\text{CoGa}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$, disminuye de modo uniforme al -
aumentar el contenido en galio.

IIIc) Para $x > 0,25$ el parámetro de inversión de -
las espinelas mixtas $\text{CoGa}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ aumenta de
modo continuo con el contenido en galio. Sin
embargo, cuando $0 < x < 0.20$ el parámetro -
de inversión disminuye al aumentar el conte-
nido en galio.

IV. Sistema CuIn_2O_4 - CdIn_2O_4

IVa) El CdIn_2O_4 (preparado en aire a temperaturas -
comprendidas entre 1073 y 1323 K) presenta --
una estructura cúbica tipo espinela (grupo es-
pacial $\text{Fd}\bar{3}m$), con $a_0 = 9.1653 \text{ \AA}$.

IVb) El estudio del parámetro reticular del CdIn_2O_4
a diferentes temperaturas ha permitido deter-
minar el coeficiente de expansión térmica del
óxido, para el que se ha encontrado el valor -
 $7.3 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{A por grado}$.

IVc) El ion Cu^{2+} puede sustituir parcialmente al ion Cd^{2+} en el compuesto CdIn_2O_4 . Los límites de solubilidad se sitúan a 2.4, 2.9, y 5.2 -- mol % Cu, a las temperaturas de 1173, 1223, y 1323 K respectivamente.

V. Sistema CuGa_2O_4 - CdGa_2O_4

Va) Las espinelas CuGa_2O_4 - CdGa_2O_4 presentan solubilidad mutua total a 1173 K.

Vb) Cuando se produce la sustitución de Cd^{2+} por Cu^{2+} en el óxido CdGa_2O_4 , el ion Cu^{2+} se dirige de preferencia hacia los huecos octaédricos. Sin embargo, a medida que aumenta su concentración en la red, va ocupando asimismo huecos tetraédricos, hasta que la relación $\frac{\text{Cu}^{2+}_{\text{tet}}}{\text{Cu}^{2+}_{\text{oct}}}$ alcanza, en el límite, el valor 0,21/0.79 --- correspondiente al óxido puro CuGa_2O_4 .

6. BIBLIOGRAFIA

1. L.V. AZAROFF, Introduction to Solids, McGraw-Hill - (1960).
2. R. FOWLER y E.A. GUGGENHEIM, Statistical Thermodynamics, Cambridge Univ. Press (1965).
3. E.A. GUGGENHEIM, Mixtures, Oxford Univ. Press (1952).
4. W. HUME-ROTHERY y G.V. RAYNOR, The Structure of Metals and Alloys, Institute of Metals (1962).
5. R.D. SHANNON y C.T. PREWITT, Acta Cryst., B25, 925 (1969).
6. R.D. SHANNON y C.T. PREWITT, Acta Cryst., B26, 1046 (1970).
7. L. VEGARD, Z. Physik., 5, 17 (1921).
8. L. VEGARD y H.DALE, Z. Krist., 67, 148 (1928).
9. G.S. ZHDANOV, Crystal Physics, Oliver and Boyd (1965).
10. E. an ZEN, Amer. Mineralog., 41, 523 (1956).
11. J. FRIEDEL, Phil. Mag., 46, 514 (1955).
12. R.A. ORIANI, J. Phys. Chem. Solids, 2, 327 (1957).
13. A. CIMINO, M.LOJACONO, P.PORTA y M. VALIGI, Z. Phys. Chem. N.F., 51, 301 (1966).
14. E.J.W.VERWEY, P.W. HAAYMAN, F.C.ROMEJN y G.W. Van OOSTERHOUT, Philips Res. Rep., 5, 173 (1950).

15. F.A. KROGER y H.J. VINK, Solid State Physics, ed. - por F. Seitz y D. Turnbull, Academic Press (1956).
16. A.CIMINO, M.SCHIAVELLO, F.S. STONE, Disc. Faraday -- Soc., 41, 350 (1966).
17. R.I. BICKLEY y F.S. STONE, Proc. Symp. Electronic - Phenomena in Chem. and Catal. on Semiconductors, -- Moscu (1968). Ed. por K. Hauffe y Th. Wolkenstein. _ DeGruyter, Berlín (1969).
18. D.M. ROY y E.F. OSBORN, J. Amer. Ceram. Soc., 36, - 149 (1953).
19. H.P. ROOKSBY, X-ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals, ed. por G. Brown. Mineralogical Society (London) (1961).
20. O. RUFF y F.EBERT, Z. anorg. Chem, 180, 19 (1929).
21. R.F. GELLER y P.J. YAVORSKY, J. Research N.B.S., 35, 87 (1945).
22. P. DUWEZ, F.H.BROWN y F.ODELL, J. Electrochem. Soc. 98, 356 (1951).
23. F.H. BROWN y P. DUWEZ, J. Amer. Ceram., 38, 95 (1955).
24. R. COLLONGUES, J. LEFEVRE, M.PEREZ JORBA y F. QUEY-ROUX, Bull. Soc. Chim. Fr., 149 (1962).

25. A. ROUANET, C.R. Acad. Sci., Paris, 266, 1230 (1968).
26. H. TANNENBERGER, H. SCHACHNER y P.KOVACS, Rev. Energ. Primaire, 2, 19 (1966).
27. T.H. ETSELL y S.N. FLENGAS Chem. Rev., 70, 339 (1970).
28. C.F. GRAIN, J. Amer. Ceram. Soc., 50, 288 (1967).
29. S. MORGAN, Mater. Sci. Res., 4, 349 (1969).
30. R.C. GARVIL, High Temp. Oxides, 2, 117 (1970).
31. C. KOLM, S.A.KULIN y B.A.AVERBACH, Phys. Rev., 108, 965 (1957).
32. E.M.RHODERICK, J. Phys. Chem. Solids, 8, 498 (1959).
33. J.M.WHELAN, J.D.STRUTHERS y J.A.DITZENBERGER, Proc. Intern. Conf. Semiconductor Phys., Praga (1960).
34. J.T.EDMOND, Proc. Phys. Soc. (London), 73, 622 (1959)
35. H.WELKER, Z. Naturforsch, 7, 744 (1952).
36. O.G.FOLBERTH y E.SCHILLMANN, Z. Naturforsch, 12, 943 (1957).
37. E. SCHILLMANN, Z. Naturforsch, 11, 463 (1956).
38. R.RIGAMONTI, Atti. accad. nazl. Lincei, Classe Sci. fis. mat. e nat., 2, 487 (1947).
39. C.DELORME, Bull. Soc. Franc. Miner. Cryst., 81, 19 (1958).

40. F.H.CHAPPLE y F.S.STONE, Proc. Brit. Ceram. Soc. --
1, 45 (1964).
41. N.G.SCHMAHL y G.F. EIKERLING, Z. Phys. Chem. F.M.,
62, 268 (1968).
42. H.J.ZEIGER y G.W.PRATT, Magnetic Interactions in So
lids, Oxford University Press (1973).
43. S.M.ARIYA, Probl. Sovrem. Khim. Koord. Soedin., 3,
208 (1970).
44. A.CIMINO, Chim. Ind. (Milan), 56, 27 (1974).
45. P.P.FEOFILOV, Opt. Spektrosk., 1, 992 (1956).
46. Z.J. KISS y R.C. DUNCAN, Proc. IRE, 50, 1531 (1961).
47. P.P.SOROKIN y M.J. STEVENSON, IBM J. Res. Develop.,
5, 56 (1961).
48. ASTM Powder Diffraction Data File, Card No. 7-230.
49. ASTM Powder Diffraction Data File, Card No. 4-0777.
50. G.NATTA y L. PASSERINI, Gazz. Chim. ital., 59, 129
(1929).
51. A.H.JAY y K.W.ANDREWS, Nature, 154, 116 (1944).
52. A.H.JAY y K.W.ANDREWS, J.Iron and Steel Inst., 152,
15 (1945).

53. F.P. GLASSER, J. Amer. Ceram. Soc., 45, 242 (1962).
54. H.SCHENK, M.G.FROHBERG y R. NUNNINGHOFF, Arch. ---
Eisenhuettenw., 35, 269 (1964).
55. ASTM Powder Diffraction Data File, Card No. 9-402.
56. ASTM Powder Diffraction Data File, Card No. 4-0829.
57. J. ROBIN, Ann. Chim., 10, 389 (1955).
58. A.CIMINO, M. LO JACONO, P.PORTA y M. VALIGI, Z.Phys.
Chem. NF, 70, 166 (1970).
59. G. BLASSE, Philips Res. Rep. Suppl. No.3(1964).
60. N.N. GREENWOOD, Cristales iónicos, defectos reticu-
lares y no estequiometría, Alhambra (1970).
61. F.C. ROMEIJN, Philips Res. Repts., 8, 304 (1953).
62. H.HAHN, C. DE LORENT y B. HARDER, Z. anorg. Chem.,
283, 138 (1956).
63. F.PEPE, P.PORTA y M.SCHIAVELLO, Proc. 8th Intern. -
Symp. Reactivity of Solids, Gotteborg (1976).
64. M. LENSEN, Ann. Chim., 4, 891 (1960).
65. C. DELORME, Bull. Soc. Franc. Miner., 81, 79 (1958).
66. S.A. PANAKH-ZADE y V.E. PLYUSHCHEV, Zh. Neorg. Khim.,
15, 1702 (1970).

67. R.J.D. TILLEY, Tesis Doctoral, Bristol (1966).
68. J. LOPITAUX y M. LENGLET, J. Inorg. nucl. Chem., 37, 332 (1975).
69. W. RUDORFF y B. REUTER, Z. Anorg. Chem., 253, 194 -- (1947).
70. R.K. DATTA y R. ROY, J. Amer. Ceram. Soc., 51, 297_ (1968).
71. E.F. BERTAUT y C. DELORME, C.R. Acad. Sci. Paris, - 239, 504 (1954).
72. O. SCHMITZ-DUMONT y H. KASPER, Monatsh. Chem., 96,_ 506 (1965).
73. G. BERGERHOFF y H. KASPER, Acta Cryst., 24B, 386 - (1968).
74. L. PASSERINI, Gazz. chim. ital., 60, 754 (1930).
75. M. SKRIBLJAK, S. DASGUPTA y A.B. BISWAS, Acta Cryst., 12, 1049 (1959).
76. F.R. CRUICKSHANK, D. McK. TAYLOR y F.P. GLASSER, - J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 937 (1964).
77. A.M.M. GADALLA, W.F. FORD y J. WHITE, Trans. Brit. Ce ram. Soc., 62, 67 (1963).

78. S.K. MISRA y A.C.D. CHAKLADER, J. Amer. Ceram. Soc.,
46, 509 (1963).
79. R.W. JAMES, The Optical Principles of the Diffraction of X-rays, G.Bell and Sons (1962).
80. W. FRIEDRICH, O.KNIPPING y M.v. LAUE, Ann. Physik.,
41, 971 (1912).
81. P.DEBYE y P.SCHERRER, Phys. Z., 17, 237 (1916)
82. P.DEBYE y P.SCHERRER, Phys. Z., 18, 291 (1917).
83. A.W. HULL, Phys. Rev., 9, 84,564 (1917).
84. A.W.HULL, Phys. Rev., 10, 661 (1917).
85. H.EKSTEIN y S. SIEGEL, Acta Cryst., 2, 99 (1949).
86. A.J. BRADLEY y A.H. JAY, Proc. Phys. Soc.(London),
44, 563 (1932).
87. M.E. STRAUMANIS y A. IEVINS, Z. Physik., 98, 461 --
(1936).
88. A.J.C. WILSON, Elements of X-ray Crystallography, -
Addison-Wesley (1970).
89. A. TAYLOR y H. SINCLAIR, Proc. Phys. Soc. (London),
57, 126 (1945).
90. J.B. NELSON y D.P.RILEY, Proc. Phys. Soc. (London),
57, 160 (1945).

91. M.U. COHEN, Rev. Sci. Instr., 6, 68 (1935).
92. E.R. JETTE y F. FOOTE, J. Chem. Phys., 3, 605 (1935).
93. M.U. COHEN, Rev. Sci. Instr., 7, 155 (1936).
94. M.U. COHEN, Z. Kristallogr., 94A, 288, 306 (1936).
95. J.B. HESS, Acta Cryst. 4, 209 (1951).
96. J.I. LANGFORD y A.J.C. WILSON, J. Appl. Cryst., 6, 197 (1973).
97. N.C. KHANDURI, J. Appl. Cryst., 6, 408 (1973).
98. C.G. DARWIN, Phil. Mag., 27, 315, 675 (1914).
99. P.P. EWALD, Ann. Phys., Lpz., 54, 519 (1918).
100. P.P. EWALD, Z. Phys., 2, 332 (1920).
101. P.P. EWALD, Z. Phys., 30, 1 (1924).
102. A.J.C. WILSON, Proc. Camb. Phil. Soc., 36, 485 (1940).
103. M.E. STRAUMANIS, Acta Cryst., 8, 654 (1955).
104. L.V. AZAROFF y M.J. BUERGER, The Powder Method in -
X-ray Crystallography, McGraw-Hill (1958).
105. L. De BROGLIE, Phil. Mag., 47, 446 (1924).
106. C. DAVISSON y L.H. GERMER, Phys. Rev., 30, 705 (1927).

107. G.P. THOMSON y A. REID, Nature, 119, 890 (1927).
108. A.W. AGAR, Brit. J. Appl. Phys., 11, 185 (1960).
109. R.H. ALDERSON y J.S. HALLIDAY, en Techniques for --
Electron Microscopy, ed. por D.H. Kay, Blackwell --
(1965).
110. A.M. GLAUERT (ed.), Practical Methods in Electron -
Microscopy, North-Holland (1973).
111. L. ALEXANDER. J. Appl. Phys., 21, 126 (1950).
112. D.T. KEATING y B.E. WARREN, Rev. Sci. Instr., 23, -
519 (1952).
113. P. SCHERRER, Gott. Nachr., 2, 98 (1918).
114. A. GUINIER, X-ray Diffraction, Freeman (1963).
115. I. WALLER, Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsala, IV 7, 11
(1939).
116. J. BOUMAN y P.M. de WOLFF, Physica, 9, 833 (1942).
117. A.R. STOKES y A.J.C. WILSON, Proc. Camb. Phil. Soc.,
40, 197 (1943).
118. F. FERGUSON, A.E.R.E., R3795 (1960).
119. A.R. STOKES y A.J.C. WILSON, Proc. Phys. Soc. (Lon-
don, 56, 174 (1944).

120. B.E. WARREN, X-ray Diffraction, Addison-Wesley (1969)
121. H.P. KLUG y L.E. ALEXANDER, X-ray Diffraction Proce
dures, Wiley-Interscience (1974).
122. F.R.L. SCHOENING, Acta. Cryst., 18, 975 (1965).
123. T.B. RYMER, Nuovo Cimento, 6, 294 (1957).
124. W.H. HALL, J. Inst, Metals, 75, 1127 (1949).
125. R.C. SPENCER, J. Appl. Phys., 20, 413 (1949).
126. A.R. STOKES, Proc. Phys. Soc. (London) 61B, 382 (1948)
127. R.J. De ANGELIS, Proc. Symp. Local Atomic Arrange--
ments; ed. por J.B.Cohen y H.E. Hilliard, Chicago_
(1965).
128. M.S. PATERSON, Proc. Phys. Soc. (London), 63A, 477 -
(1950).
129. H.C. BURGER y P.H. van CITTERT, Z. Phys., 79, 722 -
(1932).
130. S. ERGUN, J. Appl. Cryst., 1, 19 (1968).
131. F.W. JONES, Proc. Roy. Soc. (London), 166A, 16 (1938).
132. W.M. DuMOND y H.A. KIRKPATRICK, Phys. Rev., 37, 136 -
(1931).
133. W.A. RACHINGER, J. Sci. Instr., 25, 254 (1948).

134. R.S. PEASE, J. Sci. Instr. 25, 353 (1948).
135. H.A. KRAMERS, Proc. Amsterdam Acad. Sci., 33, 959 -
(1930).
136. H.A. KRAMERS, Quantum Mechanics, North-Holland (1957).
137. B. BLEANEY, Hyperfine Interactions, Ed. Por A.J. --
Freeman y R.B. Frankel, Academic Press (1967).
138. R.S. ALGER, Electron Paramagnetic Resonance, Inters_
cience (1968).
139. N.M. ATHERTON, Electron Spin Resonance, John Wiley_
(1973).
140. G.E. PAKE, Paramagnetic Resonance. Benjamin Inc.(1962)
141. W. LOW, Paramagnetic Resonance in Solids, en Solid_
State Physics, Suppl. 2; ed. por F. Seitz y D. Turn_
bull, Academic Press (1960).
142. J.R. GOLSMITH y D.L. GRAF, Geochim. Cosmochim. Acta,
11, 310 (1957).
143. P.B. AYSCOUGH, Electron Spin Resonance in Chemistry,
Methuen (1967).
144. E. SIMANEK y K.A. MULLER, J. Phys. Chem. Solids, 31,
1027 (1970).
145. A. ABRAGAM, Phys. Rev., 79, 534 (1950).

146. A. ABRAGAM, J. HOROWITZ y M.H.L. PRYCE, Proc. Roy. Soc. (London), A230, 169 (1955).
147. M.P. STOMBLER, H.A. FARCH y C.P. POOLE, Phys. Rev. B6, 40 (1972).
148. D.J.E. INGRAM, Spectroscopy at Radio and Microwave-Frequencies, Plenum Press (1967).
149. L.VAN GERVEN, J. TALPE y A. VAN ITTERBEEK, Physica, 33, 207 (1967).
150. W.H. SHIPMAN y J.R. LAI, Anal. Chem., 28, 1151 (1956).
151. T.S. WEST, Complexometry with EDTA and Related Reagents, B.D.H. Chemicals (1969).
152. S. BRUNAUER, P.A. EMMETT y E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309 (1938).
153. P.H. EMMETT, en Advances in Colloid Science, Vol. 1, Interscience (1942).
154. S. BRUNAUER, The Adsorption of Gases and Vapors, -- Vol. 1, Princenton University Press (1945).
155. A. CIMINO, M. LOJACONO, P.PORTA y M. VALIGI, Z. Phys. Chem. NF, 70, 166 (1970).
156. A. CIMINO, P.PORTA y M. VAGILI, J. Amer. Ceram. Soc., 49, 152 (1966).

157. K.W. ANDREWS, D.J. DYSON, y S.R. KEOWN, Interpretation of Electron Diffraction Patterns, Hilger (1971).
158. J.C. LODDER y K.G. BERG, J. Microscopy, 100, 93(1974).
159. W.B. PEARSON, Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon (1967).
160. A. ZECCHINA, M.G. LOFTHOUSE y F.S. STONE, J.C.S. Faraday I, 71, 146 (1975).
161. G. KORTUM, Reflectance Spectroscopy, Springer Verlag (1969).
162. W. WENDLANDT y H. HECHT, Reflectance Spectroscopy, - Interscience (1966)
163. W. LOW, Phys. Rev., 109, 256 (1958).
164. A. CIMINO, M. LO JACONO y A. SGAMELLOTTI, Z. Phys. - Chem. N.F., 70, 179 (1970).
165. R. PAPPALARDO, D.L. WOOD y R.C. LINARES, J. Chem. - Phys., 35, 2041 (1961).
166. A.P. HAGAN, Tesis DOCTORAL, Bristol (1974).
167. H. FURUHASHI, M. INAGAKI, y S. NAKA, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3009 (1973).
168. H.F.M. HENRY, y K. LONSDALE (Ed), International Tables for X-ray Crystallography, Kynock Press, Birmingham (1965).

169. A.I. BUSEV, The Analytical Chemistry of Indium, Pergamon (1962).
170. K.L. CHENG y R.H. BRAY, Anal. Chem., 27, 782 (1955).
171. K.L. CHENG, Anal. Chem., 27, 1582 (1955).
172. H. TOUSSAINT, Rev. Chim. Minerale, 1, 141 (1964).
173. W.L. ROTH, Acta Cryst., 13, 140 (1960).
174. J.S. ANDERSON, Adv. Chem. Ser., 39, 1 (1963).
175. F.B. KOCH y J.B. COHEN, Acta Cryst., B25, 275 (1969)
176. A.J. SHUSKUS, Phys. Rev., 127, 1529 (1962).
177. J.S. van WIERINGEN, Disc. Faraday Soc., 19, 118 (1955)
178. W. LOW, Phys. Rev., 101, 1827 (1956); 105, 793 (1957).
179. E.G. DEROUANE y V. INDOVINA, Bull. Soc. Chim. Belg., 82, 645 (1973).
180. W. LOW y R.S. RUBINS, Proc. 1st Intern. Conference Paramg. Resonance, Jerusalem (1962).
181. D. CORDISCHI, R.L. NELSON y A.J. TENCH, Trans. Faraday Soc., 65, 2740 (1969).
182. P. AUZINS, J.W. ORTON y J.E. WERTZ, Proc. 1st Intern. Conference Paramag. Resonance, Jerusalem (1962).

183. P.W. ANDERSON y P.R. WEIS, Rev. Mod. Phys., 25, ---
269 (1953).
184. A. ABRAGAM y B. BLEANEY, Electron Paramagnetic Reso-
nance of Transition Ions, Clarendon Press, Oxford -
(1970).
185. B.A. COLES, J.W. ORTON y J. OWEN, Phys. Rev. Lett.,
4, 116 (1960).
186. R. LINDER y G.D. PARFITT, J. Chem. Phys., 26, 182 -
(1957).
187. B.J. WUENSCH y T. VASILOS, J. Chem. Phys., 36, 2917
(1962).
188. R.M. DELL y S. WELLER, Trans. Faraday. Soc., 55, 2203
(1959).
189. P.J. ANDERSON y R.F. HORLOCK, Trans. Faraday Soc., 58,
1993 (1962).
190. P.J. ANDERSON y P.L. MORGAN, Trans. Faraday. Soc., 60, 930 (1964).
191. G.V. SAMSONOV (Ed.), The Oxide Handbook, Plenum (1973)
192. R. PAMPUCH y Z. LIBRANT, Zesz. Nauk. Gorn. Hutn, --
Krakowm Ceram., 11, 45 (1969).
193. I. CUTTER y R. McPHERSON, Phil. Mag., 20, 489 (1969).

194. K. HUANG, Proc. Roy. Soc. (London), A190, 102(1947)
195. D.H. EVERET, en The Solid-Gas Interphase, Vol II, -
ed. por E.A. Flood, Edward Arnold (1967).
196. J.E. LENNARD-JONES y L. DENT, Proc. Roy. Soc.(London)
121, 247 (1928).
197. J.E. LENNARD-JONES, Z. Kristallogr., 75, 215(1930).
198. P.J. ANDERSON y A. SCHOLZ, Trans. Faraday. Soc., 64,
2937 (1968).
199. F.A. COTTON y G. WILKINSON, Química Inorgánica Avan-
zada, Limusa-Wiley (1969).
200. P.L. ORIOLI, M. Di VARA y L. SACCONI, Chem. Comm., -
103, 590 (1965).
201. L. SACCONI, P.L. ORIOLI y M. Di VARA, J. Amer. Chem.
Soc., 87, 2059 (1965).
202. P. PAULING, G.B. ROBERTSON y G.A. RODLEY, Nature, -
207, 73 (1965).
203. M. CIAMPOLINI e I. BERTINI, J. Chem. Soc., A, 2241
(1968).
204. J. HABER y F.S. STONE, Trans. Faraday Soc., 59, 192
(1963).
205. H.A. WEAKLIEM y D.S. McCLURE, J. Appl. Phys., Suppl.
nº 1, 33, 347 (1962).

206. F. LIONS, I.G. DANCE y J. LEWIS, J. Chem. Soc., A, -
565 (1967).
207. K. KLIER, R. KELLERMAN y P.J. HUTTA, J. Chem. Phys.,
61, 4224 (1974).
208. A.J. TENCH y D. GILES, J.C.S. Faraday Trans., 1, --
193 (1972).
209. J.B. DOODEBIYGH y A.L. LOEB, Phys. Rev., 98, 391 --
(1955).
210. A. CIMINO y M. MAREZIO, J. Phys. Chem. Solids, 17,
57 (1960).
211. G.E. BACON, Neutron Diffraction, Clarendon Press -
(1967).
212. C.G. SHULL, Trans. Amer. Crystallogr. Assoc., 3, 1
(1967).
213. W.B. WHITE y B.A. De ANGELIS, Spectrochim. Acta, -
27A, 985 (1967).
214. N.W. GRIMES, Spectrochim. Acta, 28A, 2217 (1972).
215. P. TARTE, Acta Cryst., 16, 228 (1963).
216. J. PREUDHOMME y P. TARTE, Spectrochim. Acta, 27A, -
845 (1971).
217. J. PREUDHOMME y P. TARTE, Spectrochim. Acta, 27A, -
961 (1971)